

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 249

8. März 1942

Heft 2, S. 133—228

Herrn Professor Dr. Dr.-Ing. E. h. Dr. techn. E. h.

WILHELM BILTZ

zum 65. Geburtstage am 8. März 1942

Hochverehrter Herr Professor Biltz!

Zu Ihrem 65. Geburtstage entbieten Ihnen Verlag und Redaktion der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie zugleich im Namen aller Mitarbeiter und Leser die herzlichsten Glückwünsche. Sie verbinden damit den Ausdruck wärmsten Dankes für alle Förderung, die unsere Zeitschrift durch Sie erfahren hat. Sie gehören nicht nur seit vielen Jahren zu ihren Herausgebern, Sie haben sich darüber hinaus in einer Fülle wertvoller Mitteilungen auch als Autor immer wieder zu ihr bekannt. Wir hoffen und wünschen, daß es Ihnen auch nach Ihrer aus gesundheitlichen Gründen erzwungenen Emeritierung noch recht lange möglich sein wird, der Wissenschaft, die Ihr Lebensinhalt ist, erfolgreich zu dienen.

Verlag und Redaktion

der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Arthur und Wolfgang Meiner

Otto Hönigsmid

Wilhelm Klemm

Über Reaktionen fester Stoffe: 126. Mitteilung¹⁾

Über die Entgasung fester Stoffe

Mitgeteilt von GUSTAV F. HÜTTIG

Nach Versuchen von HELLMUT THEIMER und WALDEMAR BREUER

Mit 3 Abbildungen im Text

1. Fragestellung

Gelegentlich einer zusammenfassenden Darstellung²⁾ über den Frittungsverlauf wurde gezeigt, daß die Vorgänge welche sich bei einer allmählich steigenden Temperatur innerhalb der chemisch einheitlichen Pulver von Metallen, Metalloxyden und wohl auch Salzen abspielen, einer für diese Stoffgruppen allgemein gültigen Beschreibung fähig sind. Hierbei ist es notwendig, nach dem Verfahren von TAMMANN die Erhitzungstemperaturen statt in der üblichen Temperaturzählung ($= t_1^{\circ}\text{C}$) in Bruchteilen ($= \alpha$) der in absoluter Zählung ausgedrückten Schmelztemperatur des jeweils betrachteten Stoffes anzugeben. Wir können dann innerhalb des Erhitzungsverlaufes eines Pulvers und in sinngemäßer Übertragung auch eines einzelnen Kristalls die folgenden Perioden unterscheiden: Periode a): unterhalb $\alpha = 0,23$: Mit steigender Temperatur verringert sich infolge gesteigerter Wirkung der Adhäsionskräfte und dem damit sich steigenden Abdeckungseffekt die zugängliche Oberfläche.

Periode b): Von $\alpha = 0,23$ bis $\alpha = 0,36$: Die Selbstdiffusion in der Oberfläche steigert sich zu einem merklichen Ausmaß. Dank dieser Bewegungsmöglichkeit können die Oberflächenmoleküle ihre ortsfesten,

¹⁾ 125. Mitteilung: J. HAMPEL, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. derzeit im Druck. — 124. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, CH. BITTNER, R. FEHSE, H. HANNAWALD, W. HEINZ, W. HENNIG, E. HERRMANN, O. HNEVKOVSKY u. J. PECHER, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 221.

²⁾ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. 97 (1941), 281. I. Teil: Zur Systematik und Thermodynamik der Frittungsvorgänge. — II. Teil: Die experimentellen Feststellungen über den Frittungsverlauf. — III. Teil: Die modellmäßige Beschreibung des Frittungsverlaufes.

aber keineswegs immer der stabilsten Anordnung entsprechenden Lagen verlassen, was (analog zum HEDVALL-Effekt) zunächst eine Auflockerung (= Aktivierung) zur Folge hat.

Periode c): Von $\alpha = 0,33$ bis $\alpha = 0,45$: Der vorangehend beschriebenen Auflockerung folgt eine Desaktivierung (Stabilisierung) der Oberfläche, welche darin besteht, daß die Oberflächenmoleküle die stabilsten Anordnungen einnehmen und damit die Oberfläche von Fehlern ausheilt, also gesundet.

Periode d): Von $\alpha = 0,37$ bis $\alpha = 0,53$: Die Selbstdiffusion im Inneren der Kristalle (Kristallgitter) steigert sich zu einem merklichen Ausmaß. In Analogie zu dem vorwiegend zweidimensionalen Vorgang der Periode b) tritt auch hier zunächst eine Auflockerung (= Aktivierung) des Kristallgitters ein.

Periode e): Von $\alpha = 0,48$ bis $\alpha = 0,8$ und höher wird in Analogie zu der Periode c) bei gleichzeitiger Kornvergrößerung (Sammelkristallisation) eine Stabilisierung (Desaktivierung) des Gitterzustandes eintreten. — Schließlich gibt es noch Anzeichen, welche auf eine Periode f) oberhalb $\alpha = 0,8$ deuten, die in einer neuerlichen Aktivierung als Vorbereitung des Schmelzvorganges besteht. Diese ganze Darstellung setzt voraus, daß im Verlaufe der Temperatursteigerung keinerlei Modifikationsumwandlungen eintreten.

Die obige Theorie ist an Hand eines Erfahrungsmaterials aufgestellt, das an zahlreichen Stoffen mit vielen sehr verschiedenartigen Untersuchungsmethoden gewonnen wurde. Die meisten dieser untersuchten Pulver enthielten unerwünschterweise deutliche Mengen gasförmiger (z.B. Wasserstoff) oder flüchtiger Bestandteile (z.B. Wasser); bei Metallpulvern ist ein derartiger, wenn auch kleiner Gasgehalt kaum zu vermeiden. Im Verlaufe der Temperatursteigerung wird dieser Gasgehalt abgegeben. Dies erfolgt allerdings nicht nach irgendeiner einfachen Temperaturfunktion, sondern ganz überwiegend in jenen Perioden, welche mit einer Auflockerung verbunden sind, also in den Perioden b) und d). Um diese Gesetzmäßigkeit zu prüfen, wurden an einigen Stoffen planmäßige Entgasungsversuche durchgeführt, über deren Ergebnisse im Nachfolgenden berichtet wird.

Bei den hier zunächst interessierenden Systemen handelt es sich um solche Anlagerungen von Gasen oder flüchtigen Bestandteilen an feste Stoffe, bei denen unter den betrachteten Verhältnissen unmöglich von irgendeiner thermodynamisch stabilen Vereinigung gesprochen werden kann — also z. B. der Wasserstoff in

Eisen oder der Stickstoff in Kupfer. Der freiwillig verlaufende Vorgang ist auf alle Fälle bei allen Temperaturen eine sehr weitgehende Ausstoßung des Gases aus dem festen Körper. Wenn dies bei manchen, insbesondere bei den niederen Temperaturen nicht oder nur sehr langsam geschieht, so liegen eben Reaktionshemmungen vor. Solche Reaktionshemmungen können dadurch verursacht werden, daß das Gas im Inneren so fest eingeschlossen ist, daß ihm der Weg ins Freie verschlossen ist, oder daß die Gasmoleküle, insbesondere auch an der Oberfläche des festen Körpers an „aktive“ und damit fester bindende Stellen angelagert sind. Solche Bindungen sind natürlich schwerer und somit langsamer lösbar, als es in bezug auf einen allseits gesunden stabilen Kristall der Fall sein würde. Eine nennenswerte Gasabgabe ist erst dann möglich, wenn die Reaktionshemmungen aufgehoben werden, wenn also der Kristall auf Grund einer Temperatursteigerung eine Periode beschreitet, welche die für die Beseitigung von Reaktionshemmungen günstigen Veränderungen beinhaltet. — Wenn wir uns also zunächst hier auf die Betrachtung solcher Fälle beschränken, bei welchen die Verschiebung des Gases nur in der Richtung einer Gasabgabe erfolgen kann, so soll das keineswegs besagen, daß die hier maßgebenden Gesichtspunkte nicht auch ein Wort bei den kinetisch komplizierter liegenden thermodynamisch reversiblen Gasabgaben mitzureden hätten¹⁾.

2. Die Ausführung der Versuche

Die Versuche mit Kupferpulver (Beobachter: THEIMER, Abb. 2 Feld b): Das den Versuchen zugeführte Kupferpulver war das gleiche, wie es als Ausgangsmaterial für schon früher²⁾ beschriebene Untersuchungen gekennzeichnet wurde. 2,000 g dieses Pulvers wurden auf den Boden eines halbgeschlossenen Röhrchens aus Jenaer Supremax-Glas gebracht. Das obere offene Ende war mit einem Schliff versehen, durch dessen Vermittlung das Röhrchen in vertikaler Stellung an ein Quecksilber-Manometer angeschlossen wurde. Das zum Manometer führende Verbindungsrohr hatte eine mit einem Glashahn verschließbare zu den Vakuumpumpen führende Abzweigung und eine andere ebenfalls verschließbare Abzweigung, an die sich ein kleines mit Phosphorpentoxyd gefülltes Gefäß anschloß. Das untere mit dem

¹⁾ Über die Gasabgabe bearbeiteter Metalle vgl. G. TAMMANN, Z. anorg.-allg. Chem. 114 (1920), 278 und O. WERNER, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 39 (1933), 611.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. Mitarbeiter, 124. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 222—224.

Kupferpulver beschickte Ende des Glasröhrchens war in die Bohrung eines Stahlblocks eingebettet. In einer zweiten, symmetrisch zu der ersten angebrachten Bohrung lag die Schmelzstelle des der Temperaturmessung dienenden Thermoelementes. Der ganze Stahlblock lagerte isoliert in der Mitte eines vertikal aufgestellten elektrischen Ofens. Die vor der Verwendung dieser Anordnung durchzuführende Ausmessung der Räume und die Feststellung der jeweils von dem Bodenkörper abgegebenen Gasmenge erfolgte nach dem Prinzip des Tensi-Eudiometers¹⁾. Selbstverständlich mußte die jeweilige Ofentemperatur in die Eichung mit einbezogen werden. Der der Gasphase zur Verfügung stehende Raum betrug einschließlich des Phosphor(V)-oxydgefäßes etwa 30 cm³. Die oben angegebene Größe der Kupfer-Einwaage war so gewählt, daß der Partialdruck des Wasserdampfes unter den gegebenen Verhältnissen niemals die Kondensationsgrenze erreichte. Die Versuchsreihen selbst wurden so ausgeführt, daß die mit der Kupfer-Einwaage beschickte Anordnung zunächst bei Zimmertemperatur 1 Stunde evakuiert und hierauf der Ofen im allgemeinen so angeheizt wurde, daß die Temperatur binnen 10 Minuten um 20° anstieg. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges beeinflußt nur wenig die Ergebnisse; Sonderversuche zeigten, daß man auch zu den gleichen Ergebnissen gelangt, wenn man eine Anzahl von Temperaturpunkten während längerer Zeit (etwa 1/2 Stunde) konstant hält. Die Versuchsreihe, welche mit ausgeschaltetem Phosphor(V)-oxydgefäß durchgeführt wurde, ergab den Verlauf der Abgabe sämtlicher verflüchtigbarer Bestandteile. Die in gleicher Weise wiederholte Versuchsreihe, jedoch mit eingeschaltetem Phosphor(V)-oxydgefäß ergab den Verlauf der Abgabe sämtlicher verflüchtigbarer Bestandteile, vermindert um den als Wasserdampf abgegebenen Anteil. Aus einer Versuchsreihe, welche in dem Phosphor(V)-oxydgefäß zusätzlich auch dünne Stäbchen von elementarem Phosphor enthielt, konnte durch Vergleich mit den Ergebnissen der vorangehenden Untersuchungsreihe die jeweils abgegebene Menge Sauerstoff festgestellt werden; sie war stets gleich Null. Eine weitere Versuchsreihe wurde so ausgeführt, daß mit Hilfe von Schliffstücken ein kleines, aus Supremaxglas bestehendes, mit drahtförmigen Kupfer(II)-oxyd beschicktes Röhrchen in horizontaler Stellung möglichst nahe an dem elektrischen Ofen eingeschaltet und das Kupfer(II)-oxyd während des Versuches auf 400° erhitzt wurde. Da unter diesen Umständen der aus dem Bodenkörper ent-

¹⁾ G. F. HÜTTIG, 1. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. 114 (1920), 161.

weichende Wasserstoff zu Wasser verbrannt wird, das seinerseits von dem vor das Manometer geschalteten Phosphor(V)-oxyd aufgenommen wird, vermag ein Vergleich dieser Versuchsreihe mit der gleichen, jedoch ohne Kupfer(II)-oxyd ausgeführten den Verlauf der Wasserstoffabgabe zu beschreiben; bei den von uns untersuchten Kupferpulvern konnte eine Abgabe von gasförmigem Wasserstoff auf diesem Wege nicht festgestellt werden. Wird in geeigneter Weise möglichst dicht vor dem Manometer auch noch ein Gefäß mit metallischem auf 200° gehaltenen Lithium in die Anordnung eingeschaltet, so kann durch entsprechenden Vergleich mit anderen Versuchsreihen auch der Verlauf der Stickstoffabgabe beschrieben werden. Eine schematische Zeichnung der alle Adsorptionsmöglichkeiten enthaltenden Anordnung ist in der Abb. 1 gegeben.

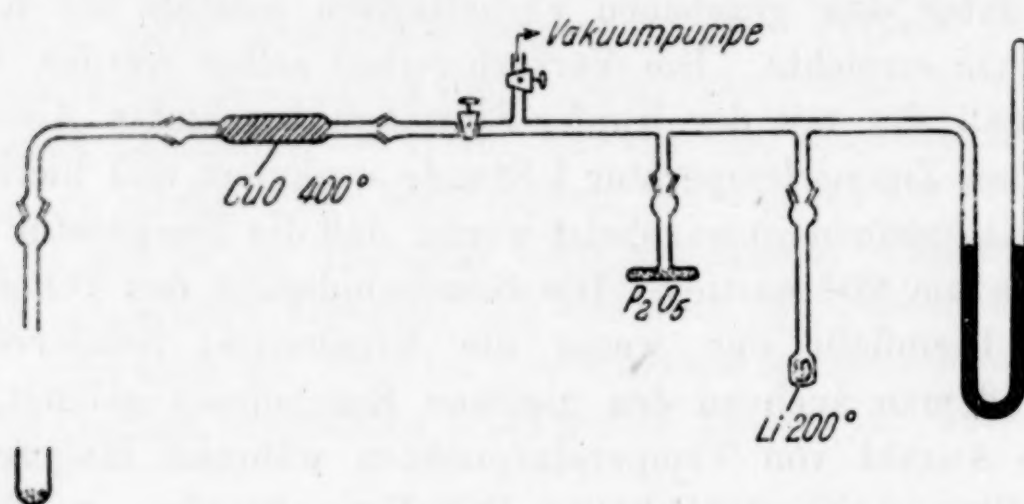


Abb. 1

Schema der Versuchsanordnung mit allen Adsorptionsmöglichkeiten

Die Versuche mit **Eisenpulver** (Beobachter: THEIMER, Abb. 2 Feld a): Das den Versuchen zugeführte Eisenpulver war ein uns von der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft Frankfurt a/Main in dankenswerter Weise überlassenes elektrolytisch hergestelltes Pulver, für welches die folgende Analyse mitgegeben wurde: Gesamt-Fe: 99,2%, metallisches Fe: 97,25%, Pb: 0,0026%, Cu: 0,0016%, Ni: 0,0023%, Mn: 0,024%, Cr: 0,0004%, SiO_2 : 0,004%, Sulfid-S: 0,0005%, P: 0,003%, CaO: 0,028%, C: 0,082%, N: 0,024% und als nachträglich hinzugekommene Verunreinigung 0,15% Sulfatschwefel (berechnet als SO_3). Die Feststellungen über die Abgabe der flüchtigen Bestandteile erfolgte grundsätzlich in den gleichen Anordnungen, wie sie vorangehend in bezug auf das Kupferpulver beschrieben sind. Es wurde hier jedoch mit Einwaagen von 3,000 g gearbeitet und der durchschnittliche

Temperaturanstieg betrug binnen 10 Minuten 22°. Überdies zeigte es sich, daß bei höheren Temperaturen ein aus den Oxyden des Schwefels bestehendes Gas entweicht; da es ferner ratsam schien, die entweichenden Gase auch auf einen etwaigen Kohlendioxydgehalt zu prüfen, mußten die bei Kupfer verwendeten Versuchsanordnungen hier erweitert werden. So wurde zusätzlich eine Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher das sonst für Phosphor(V)-oxyd bestimmte Gefäß mit Natronkalk beschickt war; in den höheren Temperaturgebieten waren jetzt die am Manometerbeobachteten Drucke wesentlich geringer als bei der Verwendung von Phosphor(V)-oxyd, und in dem Natronkalk wurde am Ende der Versuchsreihe eine entsprechende Menge Sulfat gefunden. Wird der Versuch so durchgeführt, daß der Natronkalk mit einer Schicht von Calciumchlorid bedeckt wird, so ergeben sich höhere Drucke als unter Verwendung von Phosphor(V)-oxyd, was sich durch einen Vorgang



erklären läßt. Die Prüfung der abgegebenen Gase auf CO_2 verlief negativ. — Eine auf 380° im Vakuum erhitzte Probe zeigte bereits ein schwaches, aber deutliches Zusammenbacken; bei einer in gleicher Weise ausgeführten Erhitzung auf 580° ist der Zusammenhalt der Teilchen erheblich größer, der Frittungskörper läßt sich aber immer noch leicht zerschlagen. Das auf 720° erhitzte Pulver ergab einen Frittungskörper, der sich mit den einfachen Hilfsmitteln nicht mehr zerschlagen ließ.

Die Versuche mit **Zinnpulver** (Beobachter: THEIMER, Abb. 3): Die Überlassung des Ausgangsmaterials verdanken wir gleichfalls der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft Frankfurt a/Main. Es ist durch Verdüsen von geschmolzenem Zinn mittels Druckluft hergestellt und enthält Sb: 0,155%, Pb: 0,065%, Cu: 0,003% und Fe: 0,002%. Die Entgasungsversuche wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie es oben bei Kupfer beschrieben ist. Eine Vereinfachung dieser Arbeit bedeutete die Feststellung, daß bei dem Erhitzen als flüchtiger Bestandteil lediglich Wasserdampf abgegeben wird. Im Verlaufe der Erhitzung des Pulvers ändert sich seine Farbe von fahlgrau über braun nach dunkel-grau-violett. Das im Vakuum auf 230° erhitzte Pulver zeigt noch keine Anzeichen eines Zusammenbackens. Das im Vakuum auf 250° erhitzte Pulver (Schmelzp. des Zinns = 231,83° C) zeigt nicht die charakteristischen Merkmale des Schmelzens und stellt nach dem Abkühlen ein schwach gesintertes Pulver dar.

Die Versuche mit **Korund** ($= \alpha$ -Aluminiumoxyd, Beobachter: BREUER, Abb. 2, Feld c). Das Ausgangsmaterial wurde hergestellt, indem zunächst aus einer wäßrigen Lösung von Aluminium-

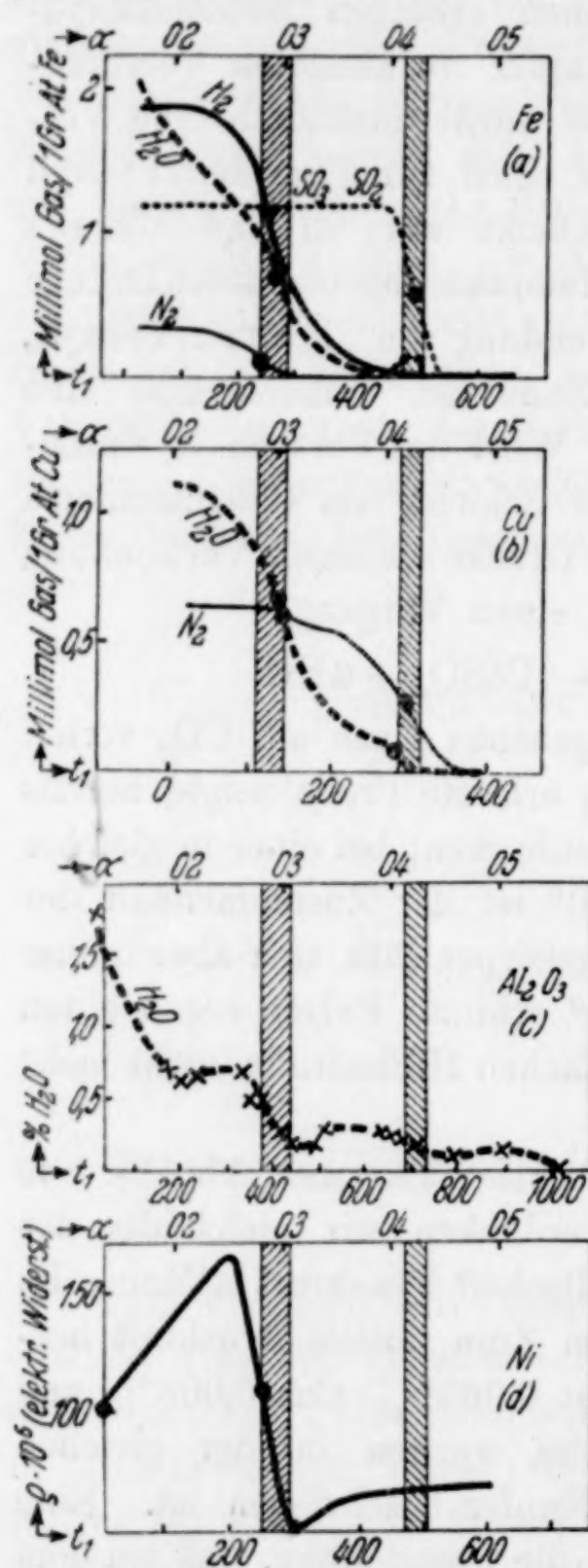


Abb. 2. Die Entgasung von pulverförmigem a) Eisen, b) Kupfer, c) α -Aluminiumoxyd, d) Nickel (GRUBE u. SCHLECHT)

nitrat nach den in der quantitativen analytischen Chemie üblichen Vorschriften ein Aluminiumhydroxyniederschlag bereitet wurde. Nach dem Dekantieren, Waschen und 48-stündigem Vortrocknen bei 110° wurde der Niederschlag fein zerrieben und der nicht durch ein Sieb mit 1400 Maschen/cm² hindurchgehende Anteil in einem Platintiegel in der Dauer von 6 Stunden auf 1140° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Präparat so lange zerrieben, bis der für die weitere Untersuchung verwendete Hauptanteil (etwa 90%) durch ein Sieb mit 14000 Maschen/cm² hindurchging. Hierauf erfolgte eine Durchmischung auf der Schüttelmaschine in der Dauer von 6 Stunden. Bei allen Vorgängen wurde peinlichst darauf geachtet, daß in das Präparat keinerlei Kieselsäure eingeführt werden konnte; so wurde die zur Fällung verwendete Ammoniaklösung durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in Wasser jedesmal frisch hergestellt, und die Zerreibungsvorgänge erfolgten in einer Korund-Reibschale mit Korund-Pistill. Trotzdem man annehmen muß, daß die sechsstündige Erhitzung bei 1140° das Wasser und alle sonstigen

flüchtigen Bestandteile ausgetrieben und eine vollständige Umwandlung in den nicht hygroskopischen Korund bewirkt hat, enthielt das bei dem obigen Verfahren anfallende Produkt 1,80% flüchtiger Bestandteile. Es kann sich hierbei nur um Wasser und allenfalls

etwas Kohlendioxyd handeln, die nach dem hohen Erhitzen, also während des Zerreibens, Siebens und Schüttelns von dem Präparat wieder aufgenommen wurden. Verschiedene Anteile dieses Präparates wurden im Vakuum in der Dauer von 1 Stunde auf verschiedenen, aber konstanten Temperaturen $= t_1$ gehalten und nach dem Abkühlen sofort der noch verbliebene Gehalt an verflüchtigen Bestandteilen (Wasser) bestimmt.

Die Versuche über Nickelpulver, welche in dem Felde *d* der Abb. 2 dargestellt sind, sind für Vergleichszwecke einer Arbeit von GRUBE und SCHLECHT¹⁾ entnommen. Auf der Ordinate ist der spezifische elektrische Widerstand aufgetragen, wie er im Verlaufe der Erhitzung eines gepreßten Nickelpulvers im Hochvakuum beobachtet wurde. Aus gleichzeitigen Beobachtungen an dem MAC LEOD-Manometer folgte eindeutig, daß der bei etwa 170—200° einsetzende Abfall des Widerstandes durch eine Verbesserung des Kontaktes zwischen den einzelnen Pulverteilchen infolge eingetretener Gasabgabe bedingt ist.

3. Die Ergebnisse

Die Ergebnisse der Entgasungsversuche sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt. Die Abb. 2 setzt sich aus vier Feldern zusammen, wobei sich das Feld *a* auf die an dem Eisen, das Feld *b* auf die an dem Kupfer und das Feld *c* auf die an dem α -Aluminiumoxyd erhaltenen Ergebnisse bezieht. Das Feld *d* gibt für Vergleichszwecke die von GRUBE und SCHLECHT¹⁾ mitgeteilten Ergebnisse über die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit eines Nickelpulvers bei ansteigender Temperatur, und die Abb. 3 stellt unsere an Zinnpulver gewonnenen Ergebnisse dar. Bei allen Feldern der Abb. 2 und bei der Abb. 3 ist immer an dem unteren Rand als Abszisse die Erhitzungstemperatur ($= t_1$ °C) angegeben. An dem oberen Rand ist als Abszisse die gleiche Erhitzungstemperatur aufgetragen, jedoch angegeben als Bruchteil ($= \alpha$) der in absoluter Zählung ausgedrückten Schmelztemperatur des betreffenden Stoffes. Allen Feldern der Abb. 2 ist die nach den α -Werten geteilte Abszisse gemeinsam, so daß auch die an den verschiedenen Stoffen erhaltenen Ergebnisse in bezug auf dieses Temperaturmaß unmittelbar an Hand der Abbildung verglichen werden können. Auf den Ordinaten der Felder *a*, *b* und *c* der Abb. 2 und der Abb. 3 ist die Anzahl Millimole der

¹⁾ G. GRUBE u. H. SCHLECHT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938), 367, Abb. 10.

flüchtigen Stoffe eingetragen, welche bis zu einer Vorerhitzung auf die Temperatur t_1 in 1 Mol (bzw. g-Atom) des festen Bodenkörpers noch verblieben sind.

Bei der Besprechung der Ergebnisse wollen wir die Gasmenge ($= -dm$), welche von dem Bodenkörper bei der Erhöhung der Temperatur um einen konstanten Betrag ($= dt_1$) abgegeben wurde, als Entgasungsgeschwindigkeit ($= c = -dm/dt_1$) bezeichnen.

Dem Feld *a* der Abb. 2 entnimmt man, daß in dem von uns untersuchten Eisenpulver als verflüchtigbare Bestandteile Wasser,

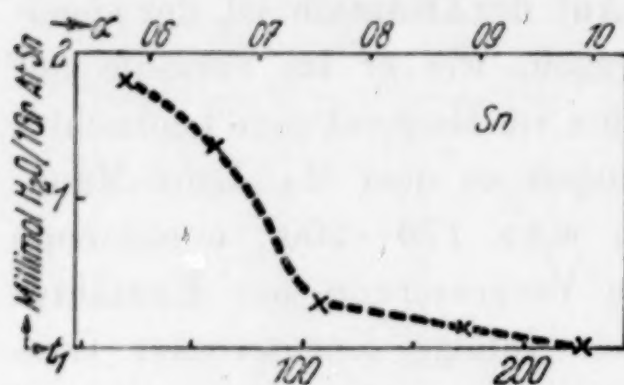


Abb. 3. Die Entgasung von pulverförmigem Zinn

Wasserstoff, Stickstoff und Oxyde des Schwefels enthalten waren. Von dem Wasser wird schon unterhalb 100° ein nennenswerter Anteil abgegeben. Zwischen 100° und 200° tritt eine kleine Verlangsamung in der Entgasungsgeschwindigkeit auf, welche sich wieder steigert, um bei etwa 250° ein Maximum zu erreichen (in der H_2O -

Kurve des Feldes *a* durch ein Ringelchen bezeichnet). Bei 400° ist praktisch das gesamte in dem Eisen enthaltene Wasser abgegeben. Auffallend ist es, daß etwa unterhalb 480° wieder ein wenig Wasser aus der Gasphase von dem Bodenkörper aufgenommen und oberhalb dieser Temperatur wieder abgegeben wird.

Hiervon verschieden sind die Merkmale der Wasserstoff- und Stickstoff-Austreibung. Diese beiden Gase werden bis 100° überhaupt nicht abgegeben; dann erst setzt die Abgabe mit allmählich gesteigerter Entgasungsgeschwindigkeit ein, um (in dieser Beziehung mit der Wasserabgabe übereinstimmend) bei etwa 250° ein Maximum zu erreichen. Der Stickstoff ist praktisch vollständig bei etwa 300° , der Wasserstoff bei etwa 500° ausgetrieben. Hiervon abermals verschieden ist die Abgabe der Oxyde des Schwefels. Diese beginnt überhaupt erst bei etwa 440° , das Maximum der Entgasungsgeschwindigkeit wird etwa bei 490° erreicht, und bei etwa 530° ist die Abgabe beendet.

Die Beobachtung, daß von dem Wassergehalt bereits ein nennenswerter Anteil bei der Erhitzung bis 100° abgegeben wird, wiederholt sich bei dem Kupfer, dem α -Aluminiumoxyd und dem Zinn. Bei dem Kupfer steigert sich für den Wasserdampf die Entgasungsgeschwindigkeit auch über 100° hinaus, um bei etwa

130° ein Maximum zu erreichen, nach einer vorübergehenden Verlangsamung (Minimum bei etwa 250°) wird ein neuerliches Maximum der Entgasungsgeschwindigkeit bei etwa 285° durchschritten; bei 300° ist praktisch das gesamte Wasser ausgetrieben. Qualitativ ähnliche Merkmale zeigt die Wasserabgabe bei dem α -Aluminiumoxyd; abgesehen von der unterhalb 100° erfolgenden Entwässerung durchschreitet hier die Entgasungsgeschwindigkeit auch zwei Maxima, nämlich bei etwa 360° und 690°, dem dann vor 1000° noch ein drittes Maximum folgt; dazwischen liegen sehr ausgeprägt die Minima. Bei dem Zinn ist mit der unterhalb 100° stattfindenden Wasserabgabe nahezu die gesamte Entwässerung bewerkstelligt.

Die Abgabe des Stickstoffs aus dem Kupfer setzt erst oberhalb 100° ein, und da auch nur mit einem geringen Betrag; die Entgasungsgeschwindigkeit erreicht bei etwa 140° ein Maximum; die Hauptmenge wird erst bei höheren Temperaturen mit einem Maximum der Entgasungsgeschwindigkeit bei etwa 295° abgegeben.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß es sich bei den Metallen in allen Fällen um einen Gehalt von verflüchtigbaren Anteilen handelt, der kleiner als 0,1 Gew.-% ist.

4. Die Gesetzmäßigkeiten in der Gasabgabe

So vielfältig die oben beschriebenen Erscheinungen in der Gasabgabe auch sein mögen, so lassen sie sich doch auf Grund der im Abschnitt 1 dargelegten theoretischen Grundlagen von einem einheitlichen und einfachen Gesichtspunkt aus ordnen, verstehen und zu Aussagen über die Bindungsart des flüchtigen Anteiles verwerten.

Der Anteil des Wassers, welcher unterhalb etwa 100° abgegeben wird, ist eher mit einer Benetzung als mit einem Einbau in den Bodenkörper zu vergleichen. Sein Vorhandensein scheint ohne besondere Maßnahmen unvermeidlich zu sein, seine Abgabe ist eine triviale Angelegenheit, die sich bei allen Stoffen in ungefähr der gleichen Weise vollzieht.

Von diesem Wasseranteil abgesehen liegen die Maxima der Entgasungsgeschwindigkeit bei $\alpha = 0,29 \pm 0,02$ (in der Abb. 2 durch Ringelchen bezeichnet), oder bei $\alpha = 0,42 \pm 0,01$ (durch deutlich hervorgehobene Punkte bezeichnet). Diese beiden Gebiete, in welchen die Hauptentgasungen stattfinden, sind in der Abb. 2 durch schraffierte Streifen veranschaulicht.

Das Gebiet $\alpha = 0,29 \pm 0,02$ fällt mitten in die Periode b) hinein (vgl. Abschnitt 1), es bezeichnet also einen Zustand, in welchem eine Auflockerung und ein Umbau der Oberfläche mit dem Reaktionsziel einer stabilen Anordnung stattfindet. Es ist verständlich, daß ein solcher Vorgang den in der Oberfläche eingebauten flüchtigen Bestandteilen ein Entweichen erleichtert. Man kann aber auch schließen, daß die hier abgegebenen flüchtigen Bestandteile in der Oberfläche und nicht im Gitter festgehalten waren. In dieser Weise war der gesamte verflüchtigbare Stickstoff an das Eisen, größere Anteile des Wasserstoffs und des Wassers an Eisen, des Wassers an Kupfer und an α -Aluminiumoxyd, kleine Anteile des Stickstoffs an Kupfer und wohl auch größere Anteile der von dem Nickel festgehaltenen gasförmigen Bestandteile gebunden.

Das Gebiet $\alpha = 0,42 \pm 0,01$ fällt in die Periode d) hinein, es bezeichnet also einen Zustand, in welchem eine Auflockerung und ein Umbau der Kristallgitter mit dem Reaktionsziel einer stabileren Anordnung stattfindet. Von den in diesen Temperaturgebieten abgegebenen flüchtigen Bestandteilen kann man schließen, daß sie in dem Kristall-Inneren festgehalten bzw. eingeschlossen waren. In dieser Weise waren die gesamten Oxyde des Schwefels an das Eisen, der weitaus größte Teil des Stickstoffs an das Kupfer, und kleine Anteile des Wassers an das Kupfer, das α -Aluminiumoxyd und wohl auch das Eisen gebunden. Hierbei braucht man keinen Unterschied zu machen, ob der gasförmig abgespaltene Bestandteil bereits in dieser chemischen Form in dem Bodenkörper enthalten war oder sich erst im Verlaufe der Erhitzung (z. B. Wasser aus Wasserstoff und Oxyd) gebildet hat.

Die Versuche, welche mit der Untersuchung des Zinns bei Zimmertemperatur beginnen und sich in der Richtung gegen die höheren Temperaturen bewegen, treffen das Zinn in dem Zustand $\alpha = 0,58$ an und erhöhen diesen Wert im Verlaufe der Untersuchung. Der uns interessierende Wert $\alpha = 0,29$ liegt hier bei -127° und der Wert $\alpha = 0,42$ bei -61° . Das Zinn befindet sich also bei Zimmertemperatur bereits in einem so hohen Wärmezustand, daß wir nennenswerte Mengen von irreversibel gebundenen flüchtigen Bestandteilen weder in der Oberfläche, noch im Kristall-Inneren erwarten können, was auch von unseren Ergebnissen bestätigt wird. Die gleiche Überlegung muß natürlich ihre Gültigkeit für alle niedrig (etwa unterhalb 400°C) schmelzenden Stoffe haben.

Die vorliegende Arbeit ist von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, bzw. der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft Frankfurt a/Main angeregt und ideell und materiell gefördert worden. Wir sprechen auch hier unseren herzlichen Dank aus.

Zusammenfassung

Es wird eine auf ein breites experimentelles Material gegründete Theorie mitgeteilt, welche für feste Stoffe mit bekanntem Schmelzpunkt die Temperaturgebiete anzugeben gestattet, in welchen bei allmählich ansteigender Temperatur eine Auflockerung der Oberfläche ($\alpha = 0,29$) und eine Auflockerung des Kristallgitters ($\alpha = 0,42$) stattfindet. Es wird gezeigt, daß die in dem Eisen, Kupfer, α -Aluminiumoxyd und Nickel irreversibel festgehaltenen flüchtigen Fremdbestandteile mit maximaler Geschwindigkeit bei den genannten Auflockerungstemperaturen abgegeben werden.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1941

Die Darstellung reiner Scandiumverbindungen¹⁾

VON WERNER FISCHER und RUDOLF BOCK²⁾

Mit 2 Abbildungen im Text

Inhalt: I. Einleitung. S. 146. II. Allgemeines über die Ausführung der Versuche. S. 148. III. Nachprüfung bekannter Fällungsreaktionen. S. 150. IV. Verflüchtigungsverfahren. S. 164. V. Ausäthern der Rhodanide. S. 171. VI. Verschiedenes. S. 188. VII. Übersicht über die Trennungsreaktionen des Scandiums. S. 189.

I. Einleitung

Als wir zur Fortführung der Untersuchungen über das metallische Scandium³⁾ reines Scandiumoxyd als Ausgangsmaterial benötigten und deshalb käufliches, etwa 60%iges Rohmaterial nach Literaturvorschriften von den Verunreinigungen zu befreien versuchten⁴⁾, erhielten wir in zwei Richtungen unbefriedigende Ergebnisse: Die letzten Reste der Verunreinigungen waren nur schwierig oder gar nicht entfernbar, und in den meisten Fällen traten erhebliche Verluste an Scandium auf. Die im Gegensatz zu diesem Befund stehenden günstigen Urteile, die in der Literatur über die betreffenden Trennungsoperationen gefällt worden sind, sind wohl darauf zurückzuführen, daß fast alle einschlägigen Untersuchungen aus einer Zeit stammen, als die Röntgenspektralanalyse noch unbekannt war und die optische Spektrographie die hier in Frage stehenden Elemente noch nicht mit großer Empfindlichkeit⁵⁾ nachzuweisen erlaubte. Man

¹⁾ Im Auszug vorgetragen auf der Tagung der Arbeitsgruppe für Anorganische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker in Prag am 15. Mai 1941. Vgl. *Angew. Chem.* **54** (1941), 386.

²⁾ D 25 (1940).

³⁾ W. FISCHER, K. BRÜNGER u. H. GRIENEISEN, *Z. anorg. allg. Chem.* **231** (1937), 54.

⁴⁾ Zum Teil von WALTER DIETZ bearbeitet.

⁵⁾ Dies gilt mindestens für die Arbeitsweise, die bei den früheren Arbeiten über die Reindarstellung des Scandiums benutzt worden sind. Vgl. R. J. MEYER u. B. SCHWEIG, *Z. anorg. allg. Chem.* **108** (1919), 303 und 306. Nach B. SCHWEIG (Zur Reindarstellung des Scandiums. Diss. Berlin 1917, S. 47) liegt z. B. die Nachweisgrenze für Thorium oberhalb 0,3%.

hat sich sogar in vielen Fällen zur Reinheitskontrolle auf das sehr wenig empfindliche Verfahren beschränkt, das Äquivalentgewicht des zu prüfenden Scandiumpräparates zu bestimmen. Heute besitzen wir in den beiden Formen der Spektralanalyse Methoden, die kleine Verunreinigungen durch die hartnäckigen Begleiter des Scandiums (besonders Yttererden, Zr, Hf, Th) sicher und empfindlich zu erfassen gestatten, was auf chemischem Wege nur beschränkt in einzelnen Fällen möglich ist. Deshalb haben wir jene älteren Untersuchungen einer Revision unter Anwendung spektrographischer Kontrolle unterzogen; wir arbeiteten dabei im Röntgengebiet, weil hier die Spektren übersichtlicher und leichter quantitativ auswertbar sind und die größere Nachweisempfindlichkeit der optischen Spektralanalyse für unsere Zwecke eher störend als nützlich war.

Bei dieser Nachprüfung wurden die ungünstigen Ergebnisse unserer oben erwähnten präparativen Versuche durchweg bestätigt. Wir bemühten uns weiterhin, wirksamere Trennungsvorgänge aufzufinden und wandten unsere Aufmerksamkeit besonders solchen zu, die auf teilweiser Verflüchtigung oder auf der Verteilung zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln beruhen; denn diese Trennungsarten besitzen prinzipielle Vorteile gegenüber Fällungsreaktionen (vgl. z. B. S. 172). Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte vor allem die überraschende Beobachtung, daß sich Scandiumrhodanid aus wäßriger Lösung mit Äther ausschütteln läßt, zu einem Trennungsvorgang entwickelt werden, das hinsichtlich Trennschärfe, Zahl der gleichzeitig abtrennbaren Elemente, Scandiumausbeute und Zeitbedarf allen bisher bekannten Verfahren überlegen ist.

Bei der präparativen Gewinnung reiner Scandiumverbindungen werden die Ansprüche an die anzuwendenden Trennungsoperationen verschieden sein, je nachdem, ob man von Sc-armem Rohmaterial ausgehend zunächst nur eine Anreicherung anstrebt, oder ob man aus einem Sc-reichen Material die letzten Verunreinigungen vollständig entfernen will. Im ersten Falle kommt es auf möglichst vollständige Gewinnung des Scandiums an, die Abtrennung der Begleiter braucht aber nicht vollständig zu sein. Im zweiten Falle ist die Entfernung anderer Elemente gerade das Wesentliche, während ein Scandiumverlust tragbar ist, weil diese der Gewinnung in reiner Form zunächst entzogenen Anteile des Scandiums meist im Rahmen der Aufarbeitung armer Roh- und Abfallprodukte doch noch wieder

erfaßt werden können. Wir haben die verschiedenen Trennungsreaktionen sowohl auf Trennwirkung als auch auf Scandiumausbeute hin geprüft; doch war die ganze Untersuchung im wesentlichen auf die letzte Reinigung bereits scandiumreicher Materialien ausgerichtet. Alle diejenigen Operationen, die schon nach den Literaturangaben nur bei fraktioniert wiederholter Anwendung zum Ziele führen, blieben dabei außer Betracht.

Während bei der vorliegenden Untersuchung also durchweg präparative Probleme im Vordergrund standen, ergaben sich dabei doch manche Beobachtungen, die auch für die analytische Chemie des Scandiums von Bedeutung sind.

II. Allgemeines über die Ausführung der Versuche

Bei der Kontrolle von Literaturvorschriften wurden meist mehrere Versuche unter möglichst extrem veränderten Versuchsbedingungen durchgeführt. Dabei wurden Fällungsreaktionen jeweils einerseits mit reinem Scandium auf ihre Vollständigkeit geprüft, während andererseits zur Beurteilung der Trennschärfe¹⁾ ein verunreinigtes Scandiumpräparat von bekannter Zusammensetzung der zu prüfenden Operation ein oder mehrmals unterworfen und das dabei erhaltene Endprodukt röntgenspektralanalytisch auf seine Reinheit geprüft wurde. Bei den neu ausgearbeiteten Verfahren wurde außerdem gesondert das Verhalten der Scandiumbegleiter einzeln untersucht.

Als Ausgangsmaterialien wurden verwandt:

Präparat A, ein rohes Scandiumoxyd von folgender, röntgenspektrographisch ermittelter Zusammensetzung:

Sc ₂ O ₃	75—80%	Y ₂ O ₃	1—2%	Tm ₂ O ₃	~ 0,5%
ZrO ₂	8—9%	Dy ₂ O ₃	~ 0,5%	Yb ₂ O ₃	6—8%
HfO ₂	0,8—0,9%	Er ₂ O ₃	~ 1%	Cp ₂ O ₃	~ 1%

neben kleinen Mengen anderer seltener Erden unterhalb der Nachweisgrenze von etwa 0,1%, sowie etwas Eisen, Aluminium und Calcium.

Präparat B. Da Präparat A praktisch Thorium-frei war, wurden zur Prüfung von Sc/Th-Trennungen Präparate benutzt, die man durch Verschneiden von Präparat A mit reinem ThO₂ (meist 10%) erhielt. Zur Erzielung gleichmäßiger Mischungen wurden die beiden Präparate gelöst vereinigt.

¹⁾ Vgl. W. FISCHER u. W. SEIDEL, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 336.

Präparat C. Für die Versuche, bei denen reines Sc_2O_3 benötigt wurde, hatten wir dieses aus Präparat A nach verschiedenen der unten ausführlich besprochenen Verfahren hergestellt und röntgenspektrographisch auf seine Reinheit geprüft. Der Reinheitsgrad ist jeweils angegeben.

Für die Röntgenspektralanalyse diente eine Apparatur der Firma H. Seemann, Freiburg i. B., bestehend aus einer Röntgenröhre (Normalmodell B) mit Wolframglühkathode, auswechselbarer Aluminiumantikathode und Aluminiumfenster von 0,025 mm Dicke, sowie einem Spektrographen (Type Nr. 64), der — wahlweise mit Kalkspat- oder Quarzkristall — nach der Schneidenmethode¹⁾ arbeitete und bei Aufnahmen im Wellenlängenbereich oberhalb $\sim 2,5 \text{ \AA}$ evakuiert wurde. Im allgemeinen arbeitete man mit dem Kalkspatkristall und bei einem Abstand Kristall-Film von 15 cm; dabei war die Dispersion 40 XE je Millimeter, und die Wellenlängendifferenzen konnten mit einem Meßmikroskop auf $\pm 1\text{--}2 \text{ XE}$ vermessen werden. Die Spektralaufnahmen wurden stets nach der Primärmethode mit einem durch ein Ventil gleichgerichteten Wechselstrom von 20 mA bei einer Spannung von 28—42 kV ausgeführt.

Hinsichtlich der Arbeitsweise hielt man sich an die Vorschriften von v. HEVESY und ALEXANDER²⁾. Für die quantitativen Bestimmungen der Elemente Sc, Y, Zr, Hf, Th wurde durch Eichaufnahmen an Gemischen von reinen Verbindungen dieser Elemente und geeigneter Vergleichselemente das Mengenverhältnis ermittelt, bei dem störungsfreie Linien der beiden Elemente intensitätsgleich waren. Der Intensitätsvergleich erfolgte subjektiv bei Betrachtung des Films mit einer 6mal vergrößernden Lupe. Dabei erreichte man, wie wir uns überzeugten, eine Fehlergrenze³⁾ von etwa $\pm 10\text{--}20\%$ des Gehaltes an dem zu bestimmenden Element; doch brauchten wir für unsere Schlußfolgerungen die Genauigkeit der Ergebnisse nie bis zu dieser Grenze zu beanspruchen. — Die Yttererden wurden — ohne Eichaufnahme — durch Vergleich mit Tantal bestimmt, wobei Intensitätsgleichheit entsprechender Linien der L-Serien beim Atomverhältnis 1 : 1 angenommen wurde. Dies bedeutet⁴⁾ zwar eine Ver-

¹⁾ H. SEEMANN, Z. Physik 18 (1917), 242.

²⁾ G. v. HEVESY u. E. ALEXANDER, Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. Leipzig 1933.

³⁾ Vgl. G. v. HEVESY u. E. ALEXANDER, Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen, S. 31.

⁴⁾ Vgl. G. v. HEVESY u. E. ALEXANDER, S. 28. Vgl. auch P. GÜNTHER, A. KOTOWSKI u. H. LEHL, Z. anorg. allg. Chem. 200 (1931), 287.

größerung der Fehlergrenze, die für unsere Versuche aber noch belanglos war. — Wenn es nur auf die Bestimmung des größenordnungsmäßigen Gehaltes ankam, verfuhr man bei allen Elementen ähnlich, verglich aber auch nicht entsprechende und nicht unmittelbar benachbarte Linien der gleichen Serie miteinander (z. B. $TaL\alpha_2$ mit $YbL\alpha_1$) und setzte für das Intensitätsverhältnis der Linien eines Elementes Literaturwerte (v. HEVESY und ALEXANDER) ein; die so erhaltenen Werte mögen etwa innerhalb einer Größenordnung unsicher sein.

Die Nachweisgrenze für die Oxyde der genannten Elemente neben Scandiumoxyd lag bei unserer Anordnung unter günstigen Aufnahmebedingungen etwas unter 0,1 Gew.-%; das entspricht bei einer normalen Beschickung der Antikathode mit 5 mg Substanz einer absoluten Empfindlichkeit von 5 γ . Doch wurde diese Grenze nur dann als erreicht angesehen, wenn ein in entsprechender Menge zugesetztes Vergleichselement auf dem betreffenden Film nachweisbar war. — Die Zumischung von Vergleichselementen erfolgte in keinem Falle durch Verreiben fester Substanzen, sondern stets in Lösung derart, daß die gemischte Lösung der zu vergleichenden Elemente in eine Lösung von überschüssigem Fällungsreagens eingegossen wurde und somit eine eventuelle Fraktionierung bei der Fällung ausgeschaltet war. — Die Röntgenröhre wurde wiederholt gesäubert und durch Leeraufnahmen auf Reinheit geprüft.

III. Nachprüfung bekannter Fällungsreaktionen

Wir beschreiben in diesem Kapitel die Versuche, die wir unter den S. 168 angeführten Gesichtspunkten über diejenigen Trennungsoptionen anstellten, die nach der Literatur als die günstigsten anzusehen waren. Dabei handelt es sich meist um Fällungsreaktionen des Scandiums, in einigen Fällen um solche seiner Begleiter. Wir behandeln zunächst wenig spezifische Gruppenfällungen (mit NH_3 bzw. Oxalsäure), dann Reaktionen zur Abtrennung der Yttererden (mit $Na_2S_2O_3$, K_2SO_4 , NH_4F , Alizarinsulfosäure) und schließlich solche zur Entfernung von Zirkon oder Thorium (mit Ammoniumtartrat, Na_2CO_3 , Na_2HAsO_4 , Phenylarsinsäure).

1. Scandiumhydroxydfällung mit Ammoniak

Die Scandiumhydroxydfällung beginnt nach STERBA-BÖHM und MELICHAR¹⁾ bei $p_H = 6,1$ und wird in der Literatur allgemein als bei

¹⁾ J. S. STERBA-BÖHM u. M. MELICHAR, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7 (1935), 131; Chem. Zbl. 1936 I, 2721.

geringem NH_3 -Überschuß vollständig angesehen¹⁾; sie wird im Gegensatz zum Aluminiumhydroxyd selbst durch konzentrierte Laugen nur wenig gelöst²⁾. Doch scheinen über den pH -Bereich vollständiger Fällung noch keine eingehenden Untersuchungen vorzuliegen. Als Trennungsoption kommt die Scandiumfällung mit Ammoniak hauptsächlich zur Scheidung von den Alkalien und Erdalkalien in Frage, wobei die Verhältnisse wohl ganz ähnlich³⁾ liegen wie beim Aluminium, so daß wir auf Untersuchungen in dieser Richtung verzichteten. Trotz der geringen Spezifität spielt die Hydroxydfällung — abgesehen von ihrer Bedeutung für die quantitative Bestimmung des Scandiums — eine große Rolle in der präparativen Chemie dieses Elementes u. a. wegen folgender Sachlage: Gerade die gut auswählenden Fällungsreaktionen des Scandiums sind unvollständig; die dabei in die Filtrate gelangenden Scandiumreste müssen aber bei der Kostbarkeit des Materials wiedergewonnen werden. Zu diesem Zweck erscheint nun die Fällung mit Ammoniak grundsätzlich besonders geeignet. Es bleibt dabei nur zunächst fraglich, ob die in diesen Fällen von den vorausgegangenen Operationen oft in großem Überschuß vorhandenen Reagenzien die Scandiumhydroxydfällung nicht vielleicht stören. Bei unseren Versuchen zur Ammoniakfällung beschränkten wir uns auf die Untersuchung dieser Fragen unter Einschluß der Störung durch Ammoniumcarbonat. Denn von letzterem könnten vielleicht schon geringe zufällige Verunreinigungen in der verwandten Ammoniaklösung schädlich wirken, weil Scandiumhydroxyd (ähnlich wie die Hydroxyde von Zirkon und Thorium) in überschüssigem Alkalicarbonat unter bestimmten Umständen sogar leicht löslich ist.

Je 55 mg Sc_2O_3 als Chlorid in 150 cm³ sehr schwach salzsaurer Lösung ($\text{pH} \sim 3-4$) wurden bei Versuch Nr. 1—3 der Tabelle 1 in der Siedehitze mit einer Lösung von verschiedenen Mengen Ammoniumcarbonat (Spalte 4 der Tabelle 1) in 20 cm³ 1 n- NH_3 gefällt und heiß filtriert. Zu vollständiger Fällung reichen in Abwesenheit von Carbonat etwa 3 cm³ 1 n- NH_3 aus; es war also ein erheblicher Überschuß zugegen. Das Filtrat wurde angesäuert, durch Kochen vom CO_2 befreit und mit CO_2 -freier NH_3 -Lösung deutlich alkalisch gemacht. Auch wenn kein Niederschlag sichtbar war, wurde filtriert, das Filter verascht und auf

¹⁾ Die gegenteiligen Beobachtungen von P. u. G. URBAIN, Compt. rend. 174 (1922), 1312 konnten wir nicht bestätigen.

²⁾ J. S. STERBA-BÖHM u. M. MELICHAR, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7 (1935), 131; Chem. Zbl. 1936 I, 2721.

³⁾ So läßt sich nach H. WINTER (Vorkommen und Reindarstellung des Scandiums; Diss. Berlin 1911, S. 65) ein Natriumüberschuß nur durch mehrmaliges Umfällen mit NH_3 vom Scandium trennen. Vgl. R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 67 (1910), 412.

der Mikrowaage gewogen. Bei Versuch Nr. 4 und 5 wurde heiß mit CO_2 -freier NH_3 -Lösung gefällt, das Ammoniumcarbonat erst nach dem Abkühlen zugefügt, 1 Tag unter häufigem Umschütteln bei Raumtemperatur stehengelassen und dann erst filtriert (vgl. Spalte 5), weil Ammoniumcarbonat in der Siedehitze allmählich zerfällt. — Es wurde handelsübliches Ammoniumcarbonat verwandt, das Carbamid und Bicarbonat enthält.

Tabelle 1 zeigt, daß größere Mengen Ammoniumcarbonat bei Gegenwart überschüssigen Ammoniaks erhebliche Mengen Scandium

Tabelle 1

Löslichkeit von Scandiumhydroxyd bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumcarbonat

1	2	3	4	5	6
Vers. Nr.	Fällungsvolumen cm^3	cm^3 1n NH_3	Ammoniumcarbonat g	Temperatur	mg Sc_2O_3 im Filtrat
1	170	20	2	Siedetemp.	> 30
2	170	20	0,2	"	~ 1
3	170	20	0,1	"	< 0,02
4	170	20	0,1	Raumtemp.	< 0,02
5	154	*)	0,1	"	< 0,02

*) Nach Neutralisation der Lösung mit NH_3 gegen Methylrot noch Zusatz von 1 cm^3 1n- NH_3 .

lösen. 0,6 g Ammoniumcarbonat je Liter Fällungslösung bewirken aber weder bei kleinem noch größerem NH_3 -Überschuß einen Verlust bei der Scandiumhydroxydfällung. Es muß also schon eine stärkere Verunreinigung der zur Fällung verwandten Ammoniaklösung vorliegen, ehe Störungen zu befürchten sind.

Eine Lösung von Scandiumoxalat in Ammoniumoxalat gab erst bei Zusatz eines größeren Überschusses von konzentrierter Ammoniaklösung eine Fällung, die aber unvollständig blieb. Durch Kochen mit viel KOH-Lösung konnte das Scandium vollständig abgeschieden werden.

Bei Gegenwart von Ammoniumoxalat fällt Ammoniak das Scandiumhydroxyd also unvollständig. Das ist wichtig, weil demnach im Filtrat einer Fällung mit Oxalsäure die in Lösung verbleibenden Scandiumreste (vgl. S. 154) nicht unmittelbar durch Fällung mit NH_3 erfaßt werden können.

Ganz ähnlich liegen nach R. J. MEYER¹⁾ die Verhältnisse bei Gegenwart von Ammoniumfluorid (vgl. S. 157ff), das die Fällung des Scandiums durch Ammoniak sogar vollständig verhindern kann.

¹⁾ R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 86 (1914), 275.

Dagegen lassen sich die Scandiumreste im Filtrat einer Fällung mit Natriumthiosulfat oder in der Wasserschicht, der die Hauptmenge des Scandiums bei Gegenwart von Ammonrhodanid durch Äther entzogen worden ist, vollständig mit Ammoniak fällen.

Man untersuchte: 1. das Filtrat einer Scandiumfällung mit 6fachem Natriumthiosulfatüberschuß aus schwach saurer Lösung (vgl. S. 155); 2. eine 15 Gew.-% NH_4SCN enthaltende Scandiumchloridlösung; 3. eine Scandiumchloridlösung, die einen Tag lang mit 100 cm^3 eines alten, peroxyreichen Äthers häufig geschüttelt und dann in der Wärme vom Äther befreit worden war; sie wies dann einen kräftigen Geruch nach Oxydationsprodukten des Äthers auf. Diese 3 Lösungen fällte man mit NH_3 ; die Filtrate hiervon wurden eingeeengt, und durch Salz- bzw. Salpetersäure wurden die Begleitstoffe zersetzt. Auf Zusatz von NH_3 blieben diese Lösungen völlig klar, während in den kleinen angewandten Volumina schon $0,1\text{ mg Sc}_2\text{O}_3$ erkennbar gewesen wäre.

Ammoniumtartrat fällt das Scandium aus mäßig stark ammoniakalischer Lösung in der Hitze praktisch quantitativ als Ammoniumscandiumtartrat; bei sehr hoher NH_3 -Konzentration wird die Fällung unvollständig; Näheres vgl. S. 160ff. — Nach gelegentlichen Beobachtungen ist die Fällung des Scandiums mit NH_3 bei Gegenwart von Acetylaceton wenigstens bei kleineren NH_3 -Konzentrationen unvollständig. In 100 cm^3 Filtrat einer Suspension von reinem, sublimiertem Scandiumacetylacetonat in $0,1\text{ n}$ wäßriger NH_3 -Lösung fand man z. B. $2,2\text{ mg Sc}_2\text{O}_3$, während bei Verwendung von reinem Wasser $6,7\text{ mg Sc}_2\text{O}_3$ in Lösung gingen.

2. Fällung von Scandiumoxalat¹⁾

Oxalsäure ist das klassische Gruppenfällungsreagens für die seltenen Erden. Scandiumoxalat ist aber mit einer Löslichkeit²⁾ von $156\text{ mg Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 61\text{ mg Sc}_2\text{O}_3$ im Liter Wasser bei 25° das leichtest lösliche unter den Oxalaten der seltenen Erden. Durch Mineralsäuren oder Ammoniumoxalat³⁾ wird die Löslichkeit bedeutend, durch Oxalsäurezusatz zur wäßrigen Lösung merklich erhöht, während Oxalsäure die Löslichkeitserhöhung in schwefelsaurer Lösung teilweise rückgängig macht.

¹⁾ Angaben ohne Literaturzitat nach Gmelin's Handbuch der anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. VI, 2, S. 688ff.

²⁾ Nach einer Bestimmung von Josef Wernet aus dem hiesigen Laboratorium, über die später ausführlich berichtet werden soll. Nach den Löslichkeitsbestimmungen von A. Wassjuchnow u. R. J. Meyer extrapoliert man für säurefreie Lösung etwa $200\text{ mg Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ je Liter bei 25° , während der aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelte Wert von Scholvién mit $7,4\text{ mg}$ sicher viel zu niedrig ist.

³⁾ Vgl. auch J. Sterba-Böhm, Chem. Zbl. 1929 I, 2399.

Bei der Fällung mit Ammoniumoxalat läßt sich aber ein Überschuß des Fällungsmittels kaum vermeiden, und bei der Fällung eines Scandiumsalzes mit Oxalsäure wird die Säure des Salzes in Freiheit gesetzt. Es sind also stets¹⁾ erhebliche Verluste an Scandium zu erwarten, und das Oxalat ist deshalb weder zur quantitativen Bestimmung, noch zur präparativen Anreicherung armer Rohmaterialien geeignet.

Als Verwendungsbereich der Scandiumoxalatfällung bleibt also allenfalls die präparative Abtrennung geringer Verunreinigungen. Wir prüften die Scheidung von Zirkon als einem der nahen Verwandten des Scandiums, erzielten aber keine merkliche Trennung (vgl. übernächsten Absatz). Nach NOYES und BRAY²⁾ werden auch die Elemente Zn, Co, Ni und Mn nur schlecht abgetrennt.

Bei der geschilderten Sachlage wird die Scandiumoxalatfällung höchstens in Spezialfällen von Bedeutung sein.

Zirkonoxychloridlösung³⁾ gibt mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat einen Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Aus Zirkonsulfatlösungen fällt in der Kälte der Niederschlag nur langsam, während in heiß bereiteten Lösungen auch nach dem Abkühlen erst nach Stunden eine Trübung auftritt. Am günstigsten erschien deshalb zur Zr/Sc-Trennung ein Versuch mit einer Sulfatlösung, wenngleich daraus nach R. J. MEYER⁴⁾ auch das Scandiumoxalat erschwert fällt und dadurch die Scandiumausbeute noch weiter erniedrigt wird. Wir fällten aus 400 cm³ schwach schwefelsaurer Lösung 520 mg rohes, etwa 75–80%iges Scandiumoxyd Präparat A (vgl. S. 148), das 8–9% ZrO₂ als Verunreinigung enthielt, in der Siedehitze mit etwas mehr als der berechneten Menge 5%iger Ammoniumoxatlösung. Der Niederschlag wog nach dem Verglühen 280 mg; sein ZrO₂-Gehalt zeigte bei der röntgenspektrographischen Prüfung innerhalb der Fehlergrenze keine Abnahme. — STERBA-BÖHM⁵⁾ benutzte zum gleichen Zwecke Oxalsäure als Fällungsmittel und erhielt dabei aus einem nur Spuren Zr

¹⁾ Auch die Verwendung von Na- oder K-Oxalat als Fällungsmittel scheint nach der Literatur [R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 86 (1914), 287; F. WIRTH, Z. anorg. Chem. 87 (1914), 2, 3) keine vollständige Abscheidung des Scandiums zu ermöglichen; überdies ist das Alkali dann wieder schwierig zu entfernen (vgl. S. 151, Anm. 3). — Die löslichkeitserniedrigende Wirkung von Essigsäure [J. STERBA-BÖHM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20 (1914), 294] konnte JOSEF WERNET hier bestätigen, aber keine Bedingungen finden, die in der Praxis eine quantitative Fällung des Scandiums sicherstellen. Einzelheiten werden später mitgeteilt.

²⁾ A. A. NOYES u. W. C. BRAY, A System of qualitative Analysis, New York 1927, S. 195.

³⁾ Das Verhalten von Zirkon gegen Oxalsäure ist eingehend untersucht worden von R. RUER, Z. anorg. Chem. 42 (1904), 87.

⁴⁾ R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 86 (1914), 276.

⁵⁾ J. STERBA-BÖHM, Bull. Soc. chim. [4] 27 (1920), 186.

und Al enthaltenden Präparat ein „spektroskopisch reines“ Produkt, aber erst nach mehrmaliger Fällung und sicher mit großen Verlusten an Scandium.

3. Fällung von basischem Scandiumthiosulfat

Die von R. J. MEYER aufgefundenene Fällung mit Natriumthiosulfat war die erste Reaktion, die bei einmaliger Anwendung eine weitgehende Abtrennung der Yttererden vom Scandium ermöglichte. Nach den Literaturangaben¹⁾ fällt das Scandium aus einer schwach sauren Chlorid- oder Nitratlösung²⁾ beim Kochen mit Natriumthiosulfat als gelblicher Niederschlag von $\text{Sc}(\text{OH})\text{S}_2\text{O}_3$ in dichten, gut filtrierbaren Flocken aus. Das Scandium wird u. a. begleitet von Ti, Zr, Hf, Th und Al, während die Yttererden mit Sicherheit abgetrennt werden sollen; über die Vollständigkeit der Scandiumabscheidung widersprechen sich die Literaturangaben. Wir konnten bestätigen, daß die Abtrennung der Yttererden recht gut, wenn auch nicht ganz vollständig gelingt; die Abscheidung des Scandiums ist aber mit erheblichen Verlusten³⁾ verknüpft. Besonders zu betonen ist die vorzügliche Filtrierbarkeit des Niederschlages, die auch größere Mengen leicht zu verarbeiten gestattet.

Aus neutraler Lösung fällt nach MEYER ein hellerer, gelatinöser Niederschlag von wahrscheinlich stärker basischem Scandiumthiosulfat vollständig aus. Auch wir fanden mit abnehmender Säurekonzentration erheblich geringere Scandiumverluste; der Niederschlag aus neutraler Lösung ist aber schlecht filtrierbar und die Trennung von den Yttererden wird zugleich ungünstiger, so daß die Reaktion unter diesen Bedingungen kaum brauchbar ist.

In Anlehnung an die Arbeitsvorschriften von MEYER wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. 200 cm³ Scandiumchloridlösung, hergestellt aus 500 mg Sc_2O_3 von 99⁰/₁₀iger Reinheit, wurden mit NH_3 -Lösung bis zur beginnenden Trübung neutralisiert. Nach Zusatz einer Lösung von 3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 10 cm³ Wasser in der Hitze wurde 15 Minuten gekocht und dann filtriert. Der weiße, schleimige Niederschlag neigte dazu, durch das Filter zu laufen. Das Filtrat enthielt 1,7 mg Oxyde je 100 cm³, die qualitativ röntgenspektrographisch als Sc_2O_3 identifiziert wurden. Auf eine weitere Prüfung, ob die gefundene Sc_2O_3 -Menge der Löslichkeit des

¹⁾ R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 60 (1908), 147; 86 (1914), 264 u. 282. — R. J. MEYER u. O. HAUSER, Die Analyse der seltenen Erden. Stuttgart 1912, S. 57, 115 und 248.

²⁾ Sulfatlösungen werden nach R. J. MEYER nur zum Teil gefällt. Vgl. auch P. B. SARKAR, Ann. chim. [10] 8 (1927), 222.

³⁾ Ihre Rückgewinnung gelingt leicht durch Fällung mit NH_3 , wobei der Thiosulfatüberschuß nicht stört; vgl. S. 153.

Niederschlag unter den Fällungsbedingungen entspricht oder etwa kolloid durchgelaufen war, verzichteten wir wegen der verschiedenen Nachteile der Fällung aus neutraler Lösung.

2. Wiederholung von Versuch 1 unter gleichen Bedingungen, nur wurde die Lösung vor der Fällung auf das Umschlagsgebiet von Tropäolin 00 ($p_H \sim 2$) eingestellt. Der Niederschlag war flockig und ausgezeichnet filtrierbar. In 100 cm³ Filtrat fand man 35 mg Sc_2O_3 .

3. 1 g rohes Scandiumoxyd Präparat A (vgl. S. 148) wurde in Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, in 400 cm³ Wasser gelöst, ein mit NH_3 erzeugter geringer Niederschlag mit verdünnter Salzsäure eben wieder fortgenommen. Fällung wie bei Versuch 1, aber mit 6 g Thiosulfat in 20 cm³ Wasser. Der schleimige Niederschlag wurde nach sorgfältigem Waschen mit heißem Wasser in Oxyd überführt und röntgenspektrographisch untersucht.

4. Wiederholung von Versuch 3 bei $p_H \sim 2$.

Ergebnisse von Versuch 3 und 4 vgl. Tabelle 2. Die Trennung aus schwach saurer Lösung ist sehr gut, aus neutraler Lösung unvollkommen. Wie zu erwarten,

Tabelle 2
Trennungseffekte bei der Thiosulfatfällung

	Fällung aus	% - Gehalt an							
		Y_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Cp_2O_3	ZrO_2	HfO_2
Ausgangs- präparat A	—	1—2	~0,5	~1	~0,5	6—8	~1	8—9	0,8—0,9
Niedersch. Vers. 3	etwa neutraler Lösung	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,0—1,2	0,4—0,5	8—9	0,8—0,9
Niedersch. Vers. 4	Lösung von $p_H \sim 2$	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	nicht best.	

folgen die schwächsten Basen, Cassiopeium und Ytterbium, dem Scandium am engsten.

5. Von den etwas voneinander abweichenden Arbeitsvorschriften, die MEYER für die Thiosulfatfällung gibt, schreibt eine vor, die Chloridlösung der seltenen Erden durch Eindampfen auf dem Wasserbade von überschüssiger Säure zu befreien; die wäßrige Lösung reagiert dann infolge der Hydrolyse schwach sauer. Nach dieser Vorschrift wurde noch folgender Versuch durchgeführt: 9,68 g rohes Scandiumoxyd mit 3—5% Yttererdoxyden insgesamt und 0,5—1,0% ZrO_2 in HCl gelöst, zur Trockne gedampft, mit 800 cm³ Wasser aufgenommen, heiß mit einer Lösung von 80 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in 300 cm³ Wasser gefällt, und 15 Minuten gekocht. Der Niederschlag war flockig und gut filtrierbar. Er wurde in HCl gelöst, die Lösung vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und in gleicher Weise ein zweites Mal eingedampft und gefällt. Dann wurde noch einmal umgefällt. Der Niederschlag der dritten Fällung erwies sich als Yttererd-frei (Nachweisgrenze 0,1% für jedes Element). Die Filtrate der 3 Fällungen wurden mit NH_3 gefällt und ergaben: I: 998, II: 338, III: 459 mg Oxyd. In der ersten Menge sind die abgetrennten Yttererden (300—500 mg) im wesentlichen enthalten. Die Scandiumfällung ist also, wie zu erwarten, auch unter diesen Bedingungen unvoll-

ständig, aber die in Lösung bleibenden Mengen schwanken, weil die Wasserstoffionenkonzentration der Ausgangslösung durch das Eindampfen augenscheinlich nicht exakt festgelegt ist.

4. Fällung von Kaliumscandiumsulfat

Bei der üblichen Trennung der Cerit- von den Yttererden durch gesättigte Kaliumsulfatlösung folgt das Scandium auffälligerweise den Ceriterden in den Niederschlag der Kaliumdoppelsulfate, während das Scandium sich sonst in fast allen seinen Reaktionen den Yttererden anschließt (vgl. S. 191). Unter Aufklärung älterer, einander widersprechender Angaben stellte CROOKES¹⁾ fest, daß Kaliumscandiumsulfat $K_3Sc(SO_4)_3$ in gesättigter Kaliumsulfatlösung schwer, aber nicht unlöslich ist (aus seinen Daten errechnet sich für Raumtemperatur etwa 1,5 g Sc_2O_3 /Liter), daß es sich aber — augenscheinlich infolge Bildung übersättigter Lösungen — nur langsam abscheidet. Obgleich die Yttererden unter den gleichen Bedingungen wesentlich [Yttrium z. B. rund 30 mal²⁾] leichter löslich sind, erhielten wir eine nur mäßige Trennung vom Scandium, vermutlich infolge von Mischkristallbildung. Zieht man noch die nicht unerheblichen Verluste auf Grund der Löslichkeit der Scandiumverbindung und die Unbequemlichkeit bei der zur Gewinnung reinen Scandiums notwendigen Abtrennung des Kaliums in Betracht, so muß die früher häufig zu Trennungen benutzte Kaliumscandiumsulfatfällung als ungenügend und durch andere Verfahren überholt bezeichnet werden.

Versuch: Man ließ 25 cm³ einer schwach schwefelsauren Lösung von 1,4 g rohen Scandiumoxyds Präparat A (vgl. S. 148) bei Raumtemperatur in 200 cm³ gesättigte K_2SO_4 -Lösung einfließen und versetzte die Mischung mit überschüssigem festem Kaliumsulfat. Auch nach längerem Rühren erfolgte keine Abscheidung des Doppelsalzes; erst beim Erhitzen setzte sie ein. Nach mehrstündigem Rühren ohne weiteres Erwärmen und nach Stehenlassen über Nacht saugte man den Niederschlag ab und wusch mit 10 cm³ gesättigter K_2SO_4 -Lösung. Im Niederschlag war der Yttererdengehalt gegenüber dem Ausgangsmaterial nur etwa um die Hälfte vermindert.

5. Fällung von Thorium und Lanthaniden mit überschüssiger Ammoniumfluoridlösung

Scandiumfluorid löst sich ebenso wie Zirkon- und Hafniumfluorid leicht in Ammoniumfluoridlösung³⁾ im Gegensatz zu den Fluoriden

¹⁾ W. CROOKES, Z. anorg. Chem. 61 (1909), 361. Vgl. auch P. u. G. URBAIN, Compt. rend. 174 (1922), 1310.

²⁾ P. T. CLEVE u. O. M. HÖGLUND, nach GMELIN's Handbuch d. anorg. Chem. 7. Aufl. VI, 2, S. 745.

³⁾ R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 86 (1914), 266f. — R. J. MEYER u. O. HAUSER, Die Analyse der seltenen Erden. Stuttgart 1912.

der anderen seltenen Erden und des Thoriums. Gießt man eine neutrale seltene Erd-chloridlösung in überschüssige Ammoniumfluoridlösung ein und engt auf dem Wasserbad ein¹⁾, so fallen die Fluoride des Thoriums und der seltenen Erden mit Ausnahme des Scandiums als schleimiger Niederschlag aus. Die Abtrennung des Thoriums vom Scandium soll so vollständig gelingen²⁾. Doch zieht MEYER später³⁾ die fraktionierte Kristallisation des Ammoniumscandiumfluorids vor, und STERBA-BÖHM¹⁾ empfiehlt eine Kombination beider Verfahren. Von anderer Seite⁴⁾ wird auch den Yttererdf fluoriden Löslichkeit in konz. Alkalifluoridlösungen zugesprochen.

Zur Klärung dieser Verhältnisse führten wir einige Versuche aus, die ergaben, daß nach der angeführten Arbeitsvorschrift⁵⁾ das Thorium und die schwächst basischen Yttererden nur teilweise entfernt werden und daß außerdem schon geringe Mengen des schleimigen Niederschlags der fällbaren Fluoride erhebliche Scandiumbeträge mitreißen. Selbst unter Anwendung extremer Bedingungen, wobei noch größere Scandiumverluste in Kauf genommen werden müssen, konnte der Thoriumgehalt nur von 10 auf 1% vermindert werden.

Nach der Arbeitsvorschrift von MEYER wurden folgende Versuche ausgeführt mit einem Ausgangspräparat, das aus dem rohen Scandiumoxyd Präparat A durch Zumischen von 10% ThO₂ hergestellt worden war. Um möglichst unabhängig von Zufälligkeiten zu sein, variierten wir die Bedingungen bei den drei Versuchen etwas.

1. 500 mg Oxydgemisch in HCl gelöst, zur Trockne gedampft, in etwa 20 cm³ 0,2 n-HCl gelöst, unter Rühren in eine Lösung von 5 g NH₄F in 30 cm³ Wasser eingegossen. Beim Eindampfen der schwach trüben Mischung fielen zuerst schleimige Fluoride aus, später begann die Ausscheidung von kristallisiertem

¹⁾ Diese Arbeitsweise wurde, zum Teil mit gewissen Abwandlungen, außer von R. J. MEYER ²⁾, ³⁾ benutzt von: J. STERBA-BÖHM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **20** (1914), 295; N. H. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 1642.

²⁾ R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. **86** (1914), 266f. — R. J. MEYER und O. HAUSER, Die Analyse der seltenen Erden. Stuttgart, 1912.

³⁾ R. J. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **108** (1919), 308.

⁴⁾ E. H. RIESENFELD, Lehrbuch d. anorg. Chem. 2. Aufl. Wien 1939, S. 483.

⁵⁾ Die etwas abweichende Arbeitsvorschrift von A. A. NOYES u. W. C. BRAY, A System of qualitative Analysis, New York 1927, S. 221 und 446 (Digerieren der zunächst einschließlich ScF₃ gefällten Fluoride mit Flußsäure-Ammoniumfluoridlösung) scheint nach den qualitativen Untersuchungen der Verfasser Thorium und die Yttererden besser abzuscheiden. Wir haben dies Verfahren nicht nachgeprüft, weil auch hier die schleimigen Fluoride sicher Scandium zurückhalten und weil wir auf diese Untersuchung erst aufmerksam wurden, als wir einfachere Trennungsvorgänge gefunden hatten.

$(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$. Diese Kristalle wurden mit möglichst wenig Wasser wieder aufgelöst, filtriert durch ein dichtes Filter, gewaschen mit heißer Lösung von 3 g NH_4F in 30 cm³ Wasser und anschließend mit 20 cm³ reinem Wasser. — Aus Filtrat und Waschwasser gewann man 243 mg Oxyd = 48,6% des Ausgangsmaterials, die röntgenspektrographisch untersucht wurden. Ergebnisse in Tabelle 3. — Die Yttererden und das Thorium, die zusammen nur etwa 20% des Ausgangsmaterials ausmachen, hatten also ~30% des angewandten Scandiums mitgerissen.

2. Wiederholung mit fast neutraler Ausgangslösung, indem zu dieser vorsichtig NH_3 -Lösung zugefügt wurde bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages; gegen Methylorange reagierte die Lösung schon alkalisch. Auswaschen des Niederschlages mit nur 1,5 g NH_4F in 15 cm³ Wasser.

3. Wiederholung mit folgenden Änderungen: Salzsäure Ausgangslösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, Rückstand ohne HCl - oder NH_3 -Zusatz in Wasser gelöst. Fällung mit 2 g (gegenüber 5 g in den vorigen Versuchen und 4 g nach der Vorschrift MEYER's) NH_4F in 30 cm³ Wasser. Eindampfen bis zum Auftreten der Kristalle des Doppelfluorids, die nicht wieder aufgelöst, sondern mit abfiltriert wurden; da beim Kristallisieren des Ammoniumscandiumfluorids die Yttererden und das Thorium in die schwerst löslichen Anteile gehen, wurde so also der Trennungseffekt, der durch Fällung der einfachen Fluoride bewirkt wurde, noch durch die Fraktionierung bei der teilweisen Kristallisation des Ammoniumscandiumfluorids verstärkt. Um die in das Filtrat gelangenden Yttererd- und Thoriummengen möglichst klein zu halten, verzichteten wir bei diesem Versuch auf das Auswaschen.

Tabelle 3
Trennungseffekte bei der Fällung mit überschüssiger
 NH_4F -Lösung

	Fällungs- bedingungen	% -Gehalt an					
		Y ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Cp ₂ O ₃	ThO ₂
Ausgangspräp.	—	1—2	~1	~0,5	5—7	~1	10
Vers. Nr. 1	~0,1n HCl	unter d. Nachw.grenze			~1,5	~0,6	1—2
Vers. Nr. 2	~neutral	0,4—0,6	0,1— 0,2	0,05— 0,1	2— 2,5	0,7— 0,8	} 3—5
Vers. Nr. 3	schw. sauer, geringe NH ₄ F-Konz. usw.	unter der Nachweisgrenze					
		1					

Die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß unter sonst gleichen Bedingungen schwach saure Reaktion (Versuch Nr. 1) günstiger ist als neutrale (Versuch Nr. 2). Aber selbst unter den extremen Bedingungen des Versuchs 3 ist — bei sicher sehr großen Scandiumverlusten, vgl. oben — die Abtrennung des Thoriums noch unvollständig. Dabei bleibt es offen, ob das günstigere Ergebnis dieses Versuches auf die geringere NH_4F -Konzentration, die Mitwirkung der fraktionierten Kristallisation des $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ oder vielleicht zum Teil auch auf die anderen weniger wesentlichen Abwandlungen der Bedingungen zurückzuführen ist.

6. Fällung des Scandiums mit Natriumalizarinsulfonat

Nach G. BECK¹⁾ kann man Scandium durch Fällung mit Natriumalizarinsulfonat aus nicht zu schwach essigsaurer Lösung von den Yttererden trennen. Wir konnten in Einzelversuchen bestätigen, daß bei Gegenwart von 25% freier Essigsäure nur das Scandium, nicht aber die Yttererden gefällt werden. Bei der Anwendung auf Gemische erhält man aber, wie der unten beschriebene Versuch zeigt, eine unvollkommene Trennung; ob Mitfällung oder schlechte Auswaschbarkeit des ungemein voluminösen Niederschlags die Ursache ist, bleibe dahingestellt. Jedenfalls kommt diese Fällung nicht für präparative Zwecke und auch bei analytischen Arbeiten nur für die Abtrennung von wenig Scandium von großen Yttererdmengen in Frage. Denn der Niederschlag von 100 mg Sc_2O_3 benötigt schon Tage zum Filtrieren und Auswaschen; auch eine Beschleunigung durch Zentrifugieren ist wegen des erforderlichen großen Fällungsvolumens nur bei kleinen Mengen anwendbar. — Zirkon, Hafnium und Thorium begleiten das Scandium.

Versuch: 40 mg eines rohen Scandiumoxyds mit 25% Yttererdengehalt wurden nach Überführung in Hydroxyd in 100 cm³ 25%iger Essigsäure gelöst und mit einem geringen Überschuß von Natriumalizarinsulfonat in 2,5%iger Lösung kalt versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde von dem dunkelroten Niederschlag dekantiert, mit 50 cm³ 25%iger Essigsäure verrührt, filtriert und mit der gleichen Säure ausgewaschen. Der Niederschlag enthielt noch über 5% Yttererden. — Ob die Scandiumfällung unter den angegebenen Bedingungen vollständig ist, wurde nicht geprüft.

7. Fällung von Ammoniumscandiumtartrat

Weinsäure bzw. Ammoniumtartrat verhindert bekanntlich u. a. die Fällung von Al, Fe^{III}, Ti, Zr und Hf mit Ammoniak. Nach R. J. MEYER²⁾ verhalten sich Thorium und die Ceriterden ebenso, während die Yttererden und Scandium besonders beim Kochen schwer lösliche Ammoniumdoppeltartrate bilden. Da MEYER keine Angaben über die günstigsten Konzentrationsverhältnisse macht, haben wir unter Variation der Ammoniumtartrat- und Ammoniakkonzentration zunächst die Vollständigkeit der Abscheidung des Scandiums geprüft. Anschließend wurde unter Bedingungen, bei denen praktisch keine

¹⁾ G. BECK, Mikrochemie 27 (1939), 47; Mikrochim. Acta 2 (1937), 9.

²⁾ R. J. MEYER u. H. GOLDENBERG, NERNST-Festschrift, Halle 1912, S. 302. — R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 86 (1914), 267. — R. J. MEYER u. O. HAUSER, Die Analyse der seltenen Erden. Stuttgart 1912, S. 43 und 248.

Scandiumverluste eintreten, die Abtrennung des Zirkons, Thoriums, Eisens und Mangans vom Scandium untersucht.

Versuche: Salzsäure Lösungen von je 310 mg reinem Sc_2O_3 wurden durch Abdampfen auf dem Wasserbade von überschüssiger Säure befreit und mit Wasser auf die in Spalte 2 der Tabelle 4 verzeichneten Volumina gebracht. Diese Lösungen goß man in eine bestimmte Menge 10- bzw. 25%iger Ammoniumtartratlösung ein (Spalten 3 und 4); die Mischungen waren klar. Nach dem Erhitzen bis zum Sieden gab man dann 2 bzw. 20 cm^3 konz. NH_3 -Lösung zu (Spalte 5), filtrierte den voluminösen, aber grobflockigen und sich gut absetzenden Niederschlag ab, dampfte das Filtrat zur Trockne und verglühte den Rückstand. Der dabei verbleibende kleine Rest enthält auch eventuelle Verunreinigungen angereichert, sein Gehalt an Scandium wurde deshalb durch röntgenspektrographischen Vergleich mit Titan bestimmt. Ergebnisse in Tabelle 4.

Tabelle 4
Löslichkeit von Ammoniumscandiumtartrat
unter verschiedenen Fällungsbedingungen

1	2	3	4	5	6
Vers. Nr.	Volumen der ScCl ₃ -Lösng. cm ³	Vol. in cm ³	Konz. in ‰	cm ³ 25‰ige NH ₃ -Lösung	mg Sc ₂ O ₃ in 100 cm ³ Filtrat
		der Ammoniumtartrat- Lösung			
1	100	100	10	2	<0,03
2	100	100	10	20	~0,04
3	50	150	25	2	<0,04
4	50	150	25	20	~2

Zur Prüfung des Trennungseffektes löste man 1 g rohes Scandiumoxyd (Präparat A, vgl. S. 148, mit Zumischung von 10% ThO_2) in Salzsäure, dampfte auf dem Wasserbade zur Trockne, nahm mit 500 cm^3 Wasser auf, goß in 100 cm^3 20%iger Ammoniumtartratlösung ein, fügte 20 cm^3 konz. NH_3 -Lösung zu und erhitzte zum Sieden. Nach kurzem Kochen, Absitzen des Niederschlages und Dekantieren wurde der Niederschlag nach MEYER's Vorschrift mit 300 cm^3 3,5%iger Ammoniumtartratlösung + 2 cm^3 konz. NH_3 -Lösung aufgekocht, abgenutscht und mit 50 cm^3 3,5%iger Ammoniumtartratlösung gewaschen. Dieser Niederschlag I wurde zum Oxyd verglüht, in Salzsäure gelöst und noch zweimal in der eben geschilderten Weise gefällt¹⁾. Kleine Teile der verglühten Niederschläge wurden röntgenspektrographisch geprüft:

	% ThO_2	% ZrO_2
Ausgangsmaterial .	10	7—8
Niederschlag I . . .	0,6—0,7	0,3—0,4
„ II . . .	~ 0,2	~ 0,1
„ III . . .	~ 0,1	~ 0,05 (Nachweisgrenze)

¹⁾ Im Filtrat der dritten Fällung führten wir nochmals wie oben eine Scandiumbestimmung durch und fanden in Übereinstimmung mit Tabelle 4 0,05 mg $\text{Sc}_2\text{O}_3/100 \text{ cm}^3$.

Man sieht, daß die Trennung bei einmaliger Fällung nicht ganz vollständig ist¹⁾ und daß ihre Wirksamkeit mit abnehmendem Gehalt an den Verunreinigungen erheblich abnimmt.

Analoge Ergebnisse erhielten wir bei zahlreichen präparativen Versuchen, die zum Teil bei etwas veränderten Konzentrationsverhältnissen durchgeführt wurden. In einem dieser Fälle stellten wir fest, daß auch Verunreinigungen an Eisen und Mangan in der Größenordnung von 0,1% nach dreimaligem Umfällen noch nicht entfernt waren.

Die Fällung des Scandiums als Ammoniumdoppeltartrat ist also praktisch quantitativ, sofern nicht gleichzeitig hohe Ammoniumtartrat- und Ammoniakkonzentration angewandt werden. Die Scheidung von den abtrennbaren Elementen erfolgt befriedigend bis auf die letzten Zehntelprozente, die auch bei mehrmaliger Wiederholung der Fällung noch nicht restlos entfernt werden. Der Niederschlag ist zwar sehr voluminös, so daß je Gramm Sc_2O_3 ein Fällungsvolumen von einigen 100 cm³ benötigt wird. Er ist aber vorzüglich filtrierbar; deshalb ist diese Fällung mit den obigen Einschränkungen für präparative Zwecke brauchbar. Für die Weiterverarbeitung läßt sich der lockere Niederschlag leicht zum Oxyd veraschen.

8. Fällung von Natriumscandiumcarbonat

Wie MEYER und SPETER²⁾ fanden, lösen sich Scandium- und Thoriumverbindungen in überschüssiger Sodalösung bei schwachem Erwärmen klar, während bei längerem Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers nur das Scandium als $4\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ abgeschieden wird. Die Fällung soll vollständig und die Abtrennung des Thoriums schon nach einmaliger Anwendung der Methode „vollständig oder doch fast vollständig“ sein³⁾. Nach STERBA-BÖHM⁴⁾ jedoch, der nach einer nur wenig abgewandelten Vorschrift arbeitete, ist die Abscheidung unvollkommen und der Niederschlag enthält nach dreimaliger Wiederholung der Fällung noch Thorium. Überdies werden nach diesem Autor die Glasgefäße bei dem längeren Erwärmen mit der starken Sodalösung schon erheblich angeätzt; wir arbeiteten deshalb in einem Platinbecher.

¹⁾ Auch N. H. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 1644 schreibt eine Wiederholung der Fällung vor.

²⁾ R. J. MEYER u. M. SPETER, bei R. J. MEYER u. H. WINTER, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 409. R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. **86** (1914), 265.

³⁾ Bezüglich der Thoriumbestimmung bei den MEYER'schen Versuchen vgl. S. 146, Anm. 5.

⁴⁾ J. STERBA-BÖHM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **20** (1914), 293.

Wir prüften, uns eng an die Vorschrift MEYER's haltend, die Vollständigkeit der Fällung und der Trennung nach, konnten aber nur die Ergebnisse STERBA-BÖHM's bestätigen. Da zudem die Arbeitsweise wenig bequem und die Abtrennung der eingeführten großen Alkalimengen langwierig ist, muß das Verfahren heute als überholt angesehen werden.

Versuche: Zur Feststellung der Scandiumverluste wurde in 4 Versuchen je 1 g Sc_2O_3 (99,5%ig) als Chlorid in 10 cm³ Wasser gelöst und in 100 cm³ 20%ige Na_2CO_3 -Lösung eingegossen; nach kurzem Rühren war die Lösung klar. Dann wurde im 1. Versuch $\frac{1}{2}$, sonst 1 Stunde lang unter Rühren gekocht und durch gelegentliche Zugabe von Wasser das Volumen konstant gehalten. Ein Abgießen von der überstehenden Lösung von den sich gut absetzenden Doppelcarbonatkristallen, wie es die Vorschrift verlangt, hätte sicher zu Scandiumverlusten geführt, denn die Lösungen waren trübe, augenscheinlich infolge von geringer $\text{Sc}(\text{OH})_3$ -Abscheidung durch Hydrolyse. Deshalb wurde in den Versuchen 1—3 durch eine Glasfritte abgesaugt. Dabei trat in Versuch 1 Verstopfung und infolgedessen allmähliche Abkühlung bis auf etwa 50° ein, während die Filtration bei Versuch 2 rasch verlief. Bei Versuch 3 wurde absichtlich vor dem Filtrieren abgekühlt und dann noch unter öfterem Umrühren stengelassen, während als anderes Extrem bei Versuch 4 durch einen Heißwassertrichter filtriert wurde; diese Filtration dauerte aber länger als das Absaugen bei Versuch 2. Die Filtrate wurden auf ihren Gehalt an Sc_2O_3 analysiert; man fand:

Versuch Nr.	1	2	3	4
Temperatur in °C	100 → 50	~ 100	~ 20	~ 100
mg Sc_2O_3 /100 cm ³ Filtrat	55	38	127	49

Zur Prüfung der Trennwirkung wurde 1 g rohes Scandiumoxyd (Präparat A, vgl. S. 148, mit 3% ThO_2 -Zusatz) in der gleichen Weise wie oben behandelt, $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und die überstehende Lösung abgegossen (wobei etwa durch Hydrolyse abgeschiedenes $\text{Th}(\text{OH})_4$ entfernt wurde); dann wurde der Niederschlag noch 3 mal 15 Minuten mit je 40 cm³ 20%iger Sodalösung ausgekocht, in HCl gelöst und mit NH_3 gefällt. Man erhielt 600 mg Oxyd mit 0,2—0,3% ThO_2 . Der Gehalt an Yttererden und Zirkon hatte sich gegenüber dem Ausgangsmaterial nicht merklich geändert.

9. Versuche zur Scandium-Zirkontrennung

Es seien hier noch einige orientierende Versuche erwähnt über spezielle Fällungsreaktionen des Zirkons (und Hafniums) und ihre Eignung für die Sc/Zr-Trennung. Die Bedeutung dieser Reaktionen liegt mehr auf analytischem als präparativem Gebiet.

Nach MOSER und LESSNIG¹⁾ fällt Zirkon aus stark salpetersaurer Lösung quantitativ mit Dinatriumarsenat aus. Wir fanden, daß Scandium (0,5 g

¹⁾ L. MOSER u. R. LESSNIG, Mh. Chem. 45 (1924), 327. Vgl. auch W. C. SCHUMB u. E. J. NOLAN, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 9 (1937), 371.

Sc_2O_3 /Liter) aus 0,5 n- HNO_3 , wie zu erwarten, nicht gefällt wird. Allerdings stellten wir in 0,5 n- HNO_3 auch eine kleine, aber merkliche Löslichkeit des Zirkonarsenatniederschlags von etwa 3—4 mg ZrO_2 /Liter fest, so daß eine restlose Befreiung des Scandiums vom Zirkon nicht möglich ist. Andererseits reißt der flockige Niederschlag ein wenig Scandium mit; bei der Fällung eines Sc-Zr-Gemisches mit 10% ZrO_2 fanden wir in dem sorgfältig ausgewaschenen und zur Entfernung des Arsens reduzierend verglühten Niederschlag röntgenographisch noch 0,2% Sc_2O_3 .

Noch schwerer löslich ist die Fällung des Zirkons mit Phenylarsinsäure¹⁾ aus salzsaurer Lösung. Abgesehen von einer geringen Mitfällung von Scandium erhielten wir eine gute Trennung bei folgender Arbeitsweise:

700 mg rohes Scandiumoxyd Präparat A mit 75—80% Sc_2O_3 und 8—9% ZrO_2 wurden in 500 cm³ 1 n-HCl gelöst und siedend mit einer Lösung von 400 mg Phenylarsinsäure in 10 cm³ Wasser gefällt. Nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbade war der Niederschlag gut filtrierbar. Beim Einengen des Filtrates entstand eine geringe Nachfällung, die mit dem ersten Niederschlag vereinigt wurde. In dem aus dem Filtrat gewonnenen Oxyd lag der ZrO_2 -Gehalt nach röntgenographischer Bestimmung unter der Nachweisgrenze von 0,2%, in dem mit 1 n-HCl oft ausgewaschenen Niederschlag fand man 0,2% Sc_2O_3 .

Eine ähnliche Trennwirkung könnte man auch von der Fällung mit Phosphorsäure aus stark salzsaurer Lösung erwarten. Doch ist ihre Anwendung wenig empfehlenswert, weil der Niederschlag schleimig und schlecht filtrierbar ist und weil die Abtrennung der überschüssigen Phosphorsäure vom Scandium schwierig ist. Während Arsensäure und Phenylarsinsäure ziemlich leicht entfernbar sind (z. B. durch H_2S -Fällung bzw. Fällung mit NH_3 und Verglühen des dabei entstehenden Niederschlags von Scandiumarsenat bzw. -phenylarsinat im H_2 -Strom), gibt es keine ähnlich einfachen Wege zur Entfernung der Phosphorsäure. ERNST BACK stellte hier u. a. fest, daß das Scandium selbst nach einer Ätznatronschmelze hartnäckig Phosphorsäure festhält.

IV. Verflüchtigungsverfahren

Trennungen auf Grund verschiedener Flüchtigkeit der Bestandteile einer Mischung sind bei genügend großen Unterschieden der Flüchtigkeit meist schärfer als solche, die auf Fällungen beruhen. Beim Scandium ist allerdings die Auswahl an flüchtigen Verbindungen sehr klein, besonders wenn man sich auf nicht zu hohe Temperaturen und einigermaßen leicht zugängliche Stoffe beschränkt. Wir untersuchten die Trennungen durch Verflüchtigung des Chlorids und des Acetylacetonats. Bei ersterem liegt der Schmelzpunkt relativ hoch und bei letzterem sind die erreichbaren Trennungseffekte bei niedriger Temperatur besser, so daß in beiden Fällen die Trennung durch Sublimation der festen Stoffe erfolgen muß. Sublimiert man aber ein

¹⁾ A. C. RICE, H. C. FOGG u. C. JAMES, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926), 897.

Gemisch, so verarmt die Oberfläche bald an der flüchtigen Komponente, wodurch die Verdampfung der weniger flüchtigen Bestandteile begünstigt wird. Im Falle der Chloride umgingen wir diese Schwierigkeit, indem wir an Stelle der fraktionierten Sublimation fraktionierte Kondensation anwandten. Bei den Acetylacetonaten war diese apparativ unbequeme Arbeitsweise nicht erforderlich, weil hier die Trennung auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit wesentlich durch folgenden Sachverhalt unterstützt wird: Die Acetylacetonate einiger der abzutrennenden Elemente zersetzen sich bei geeigneter Arbeitsweise schon während der Herstellung der Scandiumverbindung, während andere bei der erforderlichen Sublimationstemperatur thermisch gespalten werden; in beiden Fällen hinterbleiben nicht flüchtige Verbindungen.

1. Fraktionierte Kondensation der Chloride

Die fraktionierte Sublimation der Chloride ist von R. J. MEYER¹⁾ zur Trennung des Thoriums vom Scandium verwandt worden. Nachdem wir aber zeigen konnten²⁾, daß die Dampfdruckkurven der beiden Chloride ziemlich nahe beieinander liegen, (Verhältnis der Dampfdrucke bei 800° C 1 : 10), kann man ohne umständliche Wiederholung der Verflüchtigung eine vollständige Trennung dieser beiden Stoffe nicht erwarten; wir haben deshalb zu dieser Frage keine neuen Versuche angestellt.

Dagegen liegen die Siedepunkte der Chloride fast aller anderen Begleiter des Scandiums so weit entfernt von dem des Scandiumchlorids (vgl. Tabelle 5), daß mit einer sehr wirksamen Trennung zu rechnen ist.

Tabelle 5
Siede- bzw. Sublimationstemperaturen
bei Atmosphärendruck in °C

TiCl ₄	136	ThCl ₄	921	MgCl ₂	1410
AlCl ₃	180	ScCl ₃	967	KCl	1420
FeCl ₃	317	MnCl ₂	1190	NaCl	1440
HfCl ₄	~320	Yttererdenchloride >1200*)		Erdalkalichloride >1500*)	
ZrCl ₄	331	Ceriterdenchloride >1400*)			
BeCl ₂	488				

*) Geschätzt.

¹⁾ R. J. MEYER u. H. WINTER, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 408. — R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. **86** (1914), 264.

²⁾ W. FISCHER, R. GEWEHR u. H. WINGCHEN, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 161. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei den Bromiden und Jodiden; doch bereitet die Herstellung dieser Verbindungen im präparativen Maßstabe größere Schwierigkeiten.

Versuch (ausgeführt von ERNST BACK): Ein Quarzrohr von etwa 20 mm Durchmesser wurde durch Einschnürungen in 4 Abschnitte von etwa 10 cm Länge abgeteilt. Der erste Teil wurde mit rohem Scandiumoxyd Präparat A und Zuckerkohle beschickt; im $\text{Cl}_2\text{-S}_2\text{Cl}_2$ -Strom wurde das Oxyd bei 1200° in die Chloride überführt, die zum großen Teil absublimierten. Der zweite Rohrabschnitt diente zur Kondensation der Yttererdechloride, der dritte zum Auffangen des Scandiumchlorids. Sie wurden zu diesem Zwecke durch elektrische Öfen entsprechender Länge auf 900° bzw. 300° erhitzt. Da die einzelnen Chloride im Gasstrom nur mit mäßigen Partialdrucken vertreten waren, konnten sich bei 900° noch kein ScCl_3 und ThCl_4 , bei 300° keine Chloride von Zr, Hf, Fe, Al abscheiden.¹⁾ Tatsächlich waren diese letzteren in der bei 300° kondensierten Fraktion nicht mehr nachweisbar, wohl aber in merklicher Menge die Yttererden, die also in dem auf 900° gehaltenen Rohrstück nicht vollständig zurückgehalten worden waren. Es zeigte sich aber, daß sie nur in feinsten Verteilung vom Gasstrom mechanisch mitgerissen worden waren; denn nachdem in die Verjüngung zwischen dem auf 900° und dem auf 300° gehaltenen Rohrstück ein Quarzwollebausch gestopft worden war, erwies sich die ScCl_3 -Fraktion röntgenspektroskopisch frei von Yttererden.

Nach der Lage der Siedepunkte der Chloride ist auf dem angewandten Wege auch eine vollständige Abtrennung von Alkalien, Erdalkalien, Be, Mg und Ti zu erwarten, während Mangan wahrscheinlich in geringer Menge dem Scandium folgt (vgl. Tabelle 5).

In dieser Ausführungsform übertrifft die fraktionierte Kondensation der Chloride also hinsichtlich der Zahl der abtrennbaren Elemente und der Trennschärfe alle oben besprochenen Fällungsreaktionen. Demgegenüber kann man wohl in Kauf nehmen, daß reaktionsträgere Anteile des oxydischen Ausgangsmaterials — sofern man den Versuch nicht viele Stunden fortsetzt — meist unangegriffen zurückbleiben, die Scandiumausbeute also unvollständig ist. Merkwürdig wird der praktische Wert des Verfahrens aber durch den nicht unerheblichen apparativen Aufwand sowie dadurch beeinträchtigt, daß in einer Operation nur mäßige Mengen verarbeitet werden können und daß das Quarzrohr im heißen Teil stark angegriffen wird.

2. Sublimation der Acetylacetonate

Nach W. BILTZ¹⁾ stellt man die Acetylacetonate der Erdmetalle am zweckmäßigsten her, indem man zu einer wäßrigen Lösung der Salze der Erden eine ammoniakalische Acetylacetonlösung zufügt; dabei fallen die Acetylacetonate aus. Die Scandiumverbindung schmilzt bei 187° , sublimiert im Vakuum schon bei tieferen Tempera-

¹⁾ Be, Ti und Mn waren im Ausgangsmaterial nicht vertreten.

²⁾ W. BILTZ, Liebigs Ann. Chem. **331** (1904), 336.

turen und zersetzt sich selbst bei 360° nur wenig¹⁾. Da andere Acetylacetone, speziell die der Lanthaniden²⁾ und des Zirkons und Hafniums³⁾, sich beim Erhitzen zersetzen oder schwerer flüchtig sind als die Scandiumverbindung, sollte man durch Sublimation eine wirksame Trennung erzielen können. Tatsächlich erhielt PIÑA DE RUBIES^{4,5)} aus einem allerdings schon recht reinen Ausgangsmaterial durch wiederholte Sublimation der Acetylacetone ein für spektroskopische Zwecke verwendetes, aber nicht näher charakterisiertes Präparat. Um ein Bild über die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zu gewinnen, haben wir eine Anzahl Versuche mit verschiedenen Elementen zunächst einzeln und dann im Gemisch mit Scandium ausgeführt.

Zu befürchten war vor allem ein Mitgehen des Thoriums, das sich in den Eigenschaften seiner Acetylacetonverbindung¹⁾, wie auch sonst vielfach, besonders eng an das Scandium anschließt. Eine Bemerkung von BILTZ⁶⁾, wonach die Darstellung der Thoriumverbindung mit möglichst wenig Ammoniaklösung durchgeführt werden müsse, führte uns dazu, in allen Fällen gerade einen Überschuß von Ammoniak anzuwenden und die Trocknung der abgesaugten, noch Ammoniak enthaltenden Niederschläge ohne besondere Schonung auf dem Wasserbade vorzunehmen. Bei dieser Behandlung werden zwar Scandium und einige andere Elemente nicht quantitativ in das Acetylacetonat überführt, sondern sie fallen vermutlich mit etwas Hydroxyd verunreinigt aus (vgl. S. 169), aber es gelingt so andererseits, das Thorium vollständig in eine nicht flüchtige Form zu überführen und damit auch diesen hartnäckigen Begleiter des Scandiums restlos abzutrennen.

Dem nicht salzartigen Charakter der leicht flüchtigen Acetylacetone entspricht es, daß sie auch in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Nach MORGAN und MOSS¹⁾ löst sich die Scandiumverbindung auch dann in Benzol, wenn man den noch im Fällungsgemisch suspendierten Niederschlag am Rückflußkühler mit Benzol kocht⁷⁾, ohne daß es nötig wäre, die Verbindung erst in trockener Form

¹⁾ G. T. MORGAN u. H. W. MOSS, J. chem. Soc. London 105 (1914), 189.

²⁾ G. URBAIN, Ann. chim. phys. [7] 19 (1900), 212.

³⁾ G. v. HEVESY u. M. LÖGSTRUP, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926), 1892.

⁴⁾ S. PIÑA DE RUBIES, Compt. rend. 181 (1925), 108.

⁵⁾ Vgl. CH. BOULANGER u. G. URBAIN, Compt. rend. 174 (1922), 1443.

⁶⁾ W. BILTZ, Liebigs Ann. Chem. 331 (1904), 336/37.

⁷⁾ Dabei handelt es sich nicht um eine Verteilungsreaktion zwischen zwei flüssigen Phasen, weil ja das Scandiumacetylacetonat fast völlig ausgefällt ist.

zu gewinnen. Da bei dieser Arbeitsweise ebenfalls Trennungseffekte auf Grund verschiedener „Lösbarkeit“ der einzelnen Metallacetylacetonverbindungen in Benzol möglich erschienen, stellten wir auch in dieser Richtung Versuche an. Wir sprechen in diesem Zusammenhang nicht von „Löslichkeit“, weil unsere Bodenkörper fast durchweg keine reinen Acetylacetonate waren und mindestens teilweise durch die Einwirkung der ammoniakalischen Mutterlauge im Laufe der Behandlung weiter zersetzt wurden.

Versuche: Sehr schwach saure Lösungen der verschiedenen Metallchloride wurden mit der äquivalenten Menge Acetylaceton, die im 1,3—1,5fachen der äquivalenten Menge NH_3 -Lösung gelöst war, gefällt. Nur bei der Herstellung der Mg-, Ca- und Mn-Verbindung mußte zur Herbeiführung einer Fällung ein geringer Überschuß an Acetylaceton verwandt werden. Ein Teil der erhaltenen Aufschlammungen wurde in der Kälte einige Minuten mit Benzol geschüttelt, einen anderen Teil kochte man $\frac{1}{2}$ —1 Stunde mit Benzol am Rückflußkühler; dann wurden die Metallmengen, die sich im Benzol gelöst hatten, und die, die in der wäßrigen Suspension zurückgeblieben waren, gefällt¹⁾ und ihr Mengenverhältnis geschätzt. — Ferner wurden in gleicher Weise wie oben bereitete Acetylacetonatfällungen abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet. Je einige 100 mg dieser Präparate wurden in einem Schiffchen, das sich in einem mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuierten Glasrohr befand, etwa 4 Stunden auf 170° erhitzt. Die relative Menge des Sublimates wurde geschätzt. — Da die Yttererdacetylacetonate sich bei 170° schon merklich zersetzten, bestand die Möglichkeit, daß die Sublimierbarkeit mit steigender Temperatur abnähme. Es wurden deshalb in der gleichen Weise wie oben einige Sublimationsversuche mit dem Yttererdgemisch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt; der sublimierte Anteil wurde gewogen:

Temperatur	Menge des Sublimates	Versuchsdauer
180—185°	10%	4 Stunden
163—164°	3%	4 „
152—153°	1,8%	6 „

Nach diesem Befund ist es doch ratsam, die Trennung vom Scandium bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen. Bei der im Interesse einer genügend geschwinden Sublimation des Scandiumacetylacetonats notwendigen Temperatur von etwa 170° muß man aber mit dem Mitgehen eines Bruchteiles der Yttererden rechnen.

¹⁾ Die dazu notwendige (vgl. S. 153) Zerstörung der Acetylacetonate kann man leicht mit wenig konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ durchführen und aus der Lösung dann z. B. die Metallhydroxyde mit NH_3 fällen. Größere Mengen Scandiumacetylacetonat zersetzt man bequemer durch mehrfaches Abrauchen mit verd. HNO_3 und Verglühen des Rückstandes. Schwefelsäure allein zersetzt zwar auch, ist aber durch Glühen kaum vollständig aus dem Oxyd zu entfernen.

Die in mehreren Versuchen bestimmte Scandiumausbeute bei der Sublimation schwankte zwischen 60 und 80%. Der bei der Sublimation zurückbleibende Rest war auch bei längerer Versuchsdauer nicht mehr zu verflüchtigen. Es muß sich dabei um bereits während der Herstellung der Acetylacetonate gebildete, nicht flüchtige Verbindungen (vornehmlich wohl Hydroxyd) handeln. Denn bei der oben beschriebenen Behandlung mit Benzol lösten sich ebenfalls nur gleiche Bruchteile der Niederschlagsmenge in diesem Lösungsmittel. Ein daraus durch Verdampfen des Benzols gewonnenes Präparat erwies sich dann aber bei der Sublimation als praktisch rückstandsfrei flüchtig. Die nicht flüchtigen Anteile der Fällung sind also auch in Benzol unlöslich. Die Ausbeute ist demnach durch die Behandlung mit Benzol nicht zu verbessern. Sie wäre aber zweifellos zu erhöhen, wenn man bei der Bereitung der Acetylacetonate nicht mit einem NH_3 -Überschuß arbeitete, wie wir es im Interesse der vollständigen Abscheidung des Thoriums stets taten.

Die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse können durch die Beobachtung von MORGAN und MOSS¹⁾ ergänzt werden, wonach die Acetylacetonate der Alkalimetalle beim Erhitzen sich zersetzen, ehe sie verdampfen. Es tritt also bei den Elementen der ersten 4 Gruppen des Periodischen Systems ein ausgeprägtes Maximum der Lösbarkeit in Benzol und der Sublimierbarkeit in der 3. Gruppe auf.

Diese Erscheinung dürfte als Überlagerung mehrerer Effekte zustande kommen. Die von der 2. zur 3. Gruppe steigende Lösbarkeit in Benzol fällt zur

Tabelle 6
Verhalten der Fällungen mit Acetylaceton gegen Benzol
und beim Erhitzen

+++ = 50–100%, ++ = 10–50%, + 1–10%, Spur = < 1%

Element	Lösbarkeit in Benzol		Sublimierbarkeit im Hochv. b. 170°
	kalt	heiß	
Mg	Spur	+	++
Ca	0	Spur	Spur
Al	+++	+++	+++
Sc	+++	+++	+++
Yttererden*)	+++	+++	+
La	++	+	Spur
Ti	0	0	0
Zr(Hf) . . .	0	0	0
Th	++	0	0
Fe^{III} . . .	+++	+++	+++
Mn	Spur	Spur	Spur
U^{VI}	+++	++	+

*) Ausgangsmaterial war ein Oxydgemisch mit etwa 70% Y_2O_3 .

¹⁾ G. T. MORGAN u. H. W. MOSS, J. chem. Soc. London 105 (1914), 189.

4. Gruppe hin plötzlich ab, weil die Acetylacetonate der letzteren bei unseren Darstellungsbedingungen (Ammoniaküberschuß) nicht mehr beständig sind¹⁾; die Titanverbindung ist wahrscheinlich sogar schon gegen Wasser instabil, während die Thoriumverbindung erst in der Hitze vollständig zersetzt wird (vgl. Tabelle 6). Auch der Abfall der Sublimierbarkeit von der 3. zur 4. Gruppe ist damit erklärt; wieweit die geringe Flüchtigkeit in der 2. und 1. Gruppe auf niedrigere Dampfdrucke, wieweit auf die hier (und bei den Lanthaniden) beobachtete thermische Zersetzung zurückzuführen ist, kann auf Grund unserer Versuche nicht entschieden werden. — Es paßt durchaus zu dem geschilderten Verlauf, daß Magnesium und die Lanthaniden, wie man es von anderen Erscheinungen her gewohnt ist, die Überleitung von der 2. zur 3. Gruppe, Thorium die von der 3. zur 4. Gruppe bilden. So lösen sich die Yttererdacetylacetonate noch gut, die Lanthanverbindung schon weniger in Benzol; und beide sind wenig sublimierbar ähnlich wie die Calciumverbindung. Die Magnesiumverbindung schließt sich hinsichtlich der Löslichkeit in Benzol noch dem Calcium an, während ihre erhebliche Verdampfung schon an das Verhalten von Aluminium und Scandium erinnert. — Daß das dreiwertige Eisen sich wie Al und Sc verhält, entspricht der Erwartung. Auffällig, aber durchaus nicht auf die vorliegende Trennungsreaktion beschränkt (vgl. S. 193) ist die Tatsache, daß das Mn in geringer Menge das Sc begleitet. Die Erklärung dürfte im vorliegenden Falle nach GACH²⁾ darin zu suchen sein, daß sich neben hellgelbem basischem Acetylacetonat des zweiwertigen Mangans, das sich beim Erhitzen zersetzt und nicht flüchtig geht, ein wenig der dunkleren Mn^{III}-Verbindung bildet, die im Vakuum schon bei 130° unzersetzt flüchtig ist. Das äußere Erscheinungsbild, das wir beobachteten, stimmt mit diesen Angaben überein.

Im Hinblick auf die erstrebte Trennung ist nach Tabelle 6 die Sublimation gegenüber der Lösung in Benzol als überlegen zu bezeichnen; erstens weil sich Lanthan und Yttererden in der Sublimierbarkeit stärker vom Scandium unterscheiden, und zweitens weil bei der Benzolextraktion eines Gemisches verschiedener Acetylacetonate die aus der Tabelle 6 zu entnehmenden Unterschiede zwischen den einzelnen Elementen dadurch zum Teil verwischt werden können, daß die unlöslichen Anteile des Niederschlages lösliche einschließen.

Die Prüfung des Wirkungsgrades bei der Trennung eines Gemisches haben wir deshalb nur durch Sublimation vorgenommen. Die Ausführung solcher Versuche war wichtig, weil dabei eventuelle gegenseitige Störungen der einzelnen Elemente erkannt werden konnten und weil so alle Elemente des Gemisches unter sicher völlig gleichen Bedingungen untersucht wurden, während bei den Einzelversuchen der Tabelle 6 doch zufällige kleine Unterschiede in den Versuchsbedingungen die Ergebnisse etwas verzerrt haben könnten.

¹⁾ Bezgl. Zr vgl. W. BILTZ u. J. A. CLINCH, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 219. Bezgl. Th. vgl. S. 167.

²⁾ F. GACH, Mh. Chem. 21 (1900), 109.

Für einen Trennungsversuch wurde rohes Scandiumoxyd Präparat A mit 10% ThO_2 versetzt, in der S. 168 beschriebenen Weise mit Acetylaceton gefällt, getrocknet und bei 170° sublimiert. Im Sublimat konnten röntgenspektralanalytisch als einzige Verunreinigung nur noch 0,2–0,3% Y_2O_3 nachgewiesen werden, während der Gehalt an den einzelnen anderen Yttererden sowie an Zr, Hf und Th unter der Nachweisgrenze von je 0,1% Oxyd lag. Die Trennungseffekte waren also bei diesem Versuch — und ebenso bei einigen ähnlichen — noch etwas günstiger, als nach Tabelle 6 zu erwarten war.

Bei der Ausführung dieser Trennungen durch Sublimation bedienten wir uns mit Vorteil des in Abb. 1 gezeigten Apparates: Ein weites Glasrohr A ist mit Schliff S an eine Quecksilberdampfstrahlpumpe angeschlossen. Das birnenförmige Glasgefäß B mit seitlicher Öffnung wird mit dem zu sublimierenden Gut

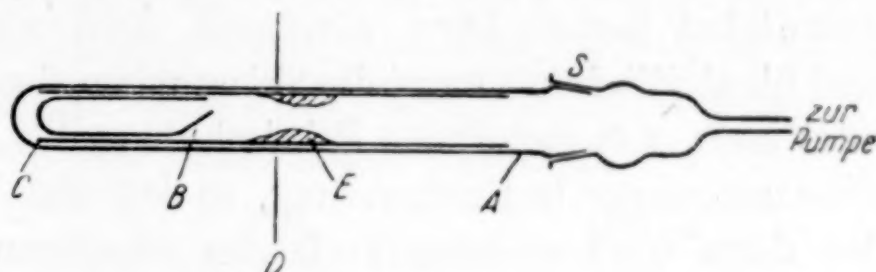


Abb. 1
Sublimationsapparatur

beschickt und mit dem beiderseits offenen Glasrohr C in A eingeführt. Bei Erhitzung mit einem bis D übergeschobenen elektrischen Ofen setzt sich das Sublimat bei E ab. Nach Herausnehmen des Rohres C kann dann die Birne leicht entfernt werden, ohne daß Gefahr besteht, daß Sublimat und Rückstand miteinander verunreinigt werden. Auch die Entfernung des Sublimates aus dem Apparat wird durch die Verwendung des Rohres C wesentlich erleichtert.

Die Sublimation der Acetylacetonate erlaubt also, das Scandium von einer großen Anzahl von Elementen, vor allem von der Mehrzahl seiner nächsten Verwandten in einem Arbeitsgang mit guter Wirkung, allerdings bei nur etwa 70%iger Ausbeute, abzutrennen. Eisen und Aluminium und wahrscheinlich auch Beryllium begleiten das Scandium vollständig. Der Arbeitsaufwand ist zwar geringer als bei der fraktionierten Kondensation der Chloride, aber doch noch erheblich.

V. Ausäthern der Rhodanide

Wie die Untersuchungen der Kapitel III und IV zeigen, ist keines der beschriebenen Verfahren voll befriedigend (vgl. auch Kapitel VII und Tabelle 14). Die Fällungsreaktionen leiden vor allem unter dem Mitreißen von Lösungsgenossen; bei den Verflüchtigungsreaktionen erzielt man zwar schärfere Trennungen, aber die Durchführung dieser

Verfahren erfordert umfangreichere Apparaturen und viel Arbeitszeit, was besonders ins Gewicht fällt, wenn man die erheblichen Anteile des Scandiums, die sich bei einmaliger Anwendung dieser Operationen der Gewinnung in reiner Form entziehen, durch Wiederholung der Trennung noch erfassen will.

Grundsätzlich frei von diesen Schwierigkeiten sind nun aber Trennungen, die auf der verschiedenen Verteilung der Bestandteile eines Stoffgemisches zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln beruhen. Störungen durch Adsorption oder Mischkristallbildung usw. fallen hier grundsätzlich fort; deshalb sind derartige Verfahren im Gegensatz zu anderen im allgemeinen für alle Mengenverhältnisse der zu trennenden Stoffe vom einen bis zum anderen Extrem hin gleich gut brauchbar. Der Verteilungsprozeß ist besonders einfach und rasch auszuführen und übertrifft damit sogar die Trennungen durch Fällung. Ferner bedeutet auch eine mehrfache Wiederholung des Verteilungsvorganges keine nennenswerte Erschwerung, so daß eine Verteilungsreaktion selbst dann noch anderen Verfahren überlegen sein kann, wenn sie in einer Einzeloperation weniger gut trennt als jene.

Trotz dieser bedeutenden Vorzüge war noch nie versucht worden, die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln auf die Trennung der seltenen Erden anzuwenden. In Gemeinschaft mit DIETZ und JÜBERMANN wurde aber gefunden, daß dies auf den verschiedensten Wegen möglich und unter Umständen vorteilhaft ist¹⁾. Als Anwendungsbeispiel dieser grundsätzlichen Feststellung fand R. Bock, daß die Verteilung zwischen wäßriger Ammoniumrhodanidlösung und Äther zur Trennung des Scandiums von den anderen seltenen Erden und einigen weiteren Elementen besonders geeignet ist.

Im folgenden wird zunächst die Verteilung des Scandiums in obigem System in Abhängigkeit von der Ammoniumrhodanid-, Wasserstoffionen- und Scandiumkonzentration sowie der Einfluß einiger Anionen behandelt. Sodann wird unter den für Scandium als optimal erkannten Bedingungen das Verhalten einer größeren Anzahl anderer Elemente geprüft und die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens durch die Trennung einiger Mischungen erwiesen. Anschließend geben wir Arbeitsvorschriften für präparative und analytische Anwendungen.

¹⁾ W. FISCHER, W. DIETZ u. O. JÜBERMANN, Naturwiss. 25 (1937), 348. Das Verfahren ist zum DRP. angemeldet.

1. Verteilung des Scandiums zwischen wäßriger Ammoniumrhodanidlösung und Äther

Wäßrige $\text{ScCl}_3\text{-NH}_4\text{SCN-HCl}$ -Lösungen verschiedener Konzentration wurden mit einem gleichen Volumen reinen Äthyläthers bei Raumtemperatur 5 Minuten durchgeschüttelt. Nach kurzem Stehen bis zur Trennung der Schichten wurden in der wäßrigen und ätherischen Phase die Scandiumkonzentrationen c_A und C_W analytisch bestimmt (im folgenden angegeben als Milligramm Sc_2O_3 in 100 cm^3 Lösung).

Daraus ergibt sich der Verteilungskoeffizient¹⁾ $\alpha = \frac{c_A}{C_W}$. Als anschaulicheres Maß für das Verteilungsergebnis benutzen wir ferner die „prozentische Verteilung“ P und verstehen darunter den Anteil der gesamten Scandiummenge, der sich in der ätherischen Phase befindet, wenn nach der Gleichgewichtseinstellung die Volumina der ätherischen und der wäßrigen Phase einander gleich sind. P und α sind miteinander durch die Beziehungen verknüpft:

$$\alpha = \frac{P}{100-P} \quad \text{bzw.} \quad P = \frac{100 \cdot \alpha}{1 + \alpha}.$$

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 7–10 wiedergegeben. Zu den Versuchen sind noch folgende Einzelheiten mitzuteilen:

Als Ausgangsmaterial diente 99,5%iges Sc_2O_3 . — Im allgemeinen wurden die Versuche mit je 75 cm^3 wäßriger Lösung und Äther durchgeführt. Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes erfolgte in einem zylindrischen, graduierten Scheidetrichter, der die Volumina der beiden Phasen vor und nach dem Schütteln auf $\pm 1\text{ cm}^3$ abzulesen gestattete. Die wäßrige Phase löst etwas mehr Äther als die ätherische Phase Wasser; beim Schütteln nahm deshalb das Volumen der Wasserschicht etwas zu, und zwar um 4–10%, das Volumen der Ätherschicht etwa um den gleichen Betrag ab; die Volumenänderungen waren um so kleiner, je höher die Salzkonzentration der Wasserschicht war. — Durch besondere Versuche überzeugte man sich, daß das Verteilungsgleichgewicht schon nach einer Schütteldauer von weniger als 3 Minuten erreicht wurde. — Bei der Auflösung von Ammoniumrhodanid in Wasser nimmt das Lösungsvolumen stark zu; aus 100 cm^3 Wasser und $100\text{ g NH}_4\text{SCN}$ erhält man z. B. 179 cm^3 Lösung. Die Angaben für die Scandiumkonzentration in der wäßrigen Phase vor der Verteilung sind in den Tabellen 7–12 stets auf das Volumen nach NH_4SCN -Zugabe, die H^+ - bzw. HCl -Konzentrationen (mit Ausnahme von Tabelle 8 und Spalte 4 und 5 der Tabelle 9) auf die Lösung vor NH_4SCN -Zugabe bezogen. — Die analytische Bestimmung der Scandiumkonzentration nach beendeter Verteilung erfolgte in der Ätherphase nach S. 185, in der Wasserschicht nach kurzem Erwärmen zur

¹⁾ Wir definieren den Verteilungskoeffizienten stets so, daß die Konzentration in der spezifisch leichteren Phase den Zähler des Bruches bildet. Ferner soll c immer die Konzentration in der leichteren, C die in der schwereren Phase bedeuten.

Entfernung des gelösten Äthers und Verdünnen durch Fällung mit NH_3 (vgl. S. 153). Wenn die Sc-Konzentration in einer Phase nur gering war, begnügte man sich mit deren Bestimmung und ermittelte diejenige in der anderen Phase als Differenz aus der bekannten, zum Versuch insgesamt angewandten Sc-Menge. In diese Rechnung gehen die Volumina der beiden Phasen nach der Verteilung ein, die nur auf etwa 1% genau gemessen wurden; das war unbedenklich, weil die kleinen Konzentrationen bei den angewandten Mengen analytisch auch nicht genauer ermittelt werden konnten. — Aus den so bestimmten Konzentrationen erhält man den Verteilungskoeffizienten $\alpha = c_A/C_W$. Die Fehlergrenze von α ist demnach zunächst durch die Summe der Fehler in den Konzentrationsbestimmungen bedingt, die zwischen 0,5 und — in den eben erwähnten ungünstigen Fällen — einigen Prozenten liegt. Dazu kommt eine gewisse Unsicherheit wegen nicht völlig reversibler Hydrolyse der ScCl_3 -Lösungen beim Eindampfen (vgl. S. 176). In der Größe P machen sich die Fehler, wenn P groß ist, weniger bemerkbar als in α , wie aus der Beziehung beider Größen zueinander (vgl. S. 173) leicht abzuleiten ist. Tatsächlich erwiesen sich unsere Ergebnisse bei großen P -Werten (über ~ 80) innerhalb etwa 1% reproduzierbar.

Zu Tabelle 7: Salzsäure Lösungen von Sc_2O_3 wurden auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft; den Rückstand versetzte man mit soviel Wasser und NH_4SCN , daß die gewünschten Konzentrationen erreicht wurden. Infolge von Hydrolyse des Scandiumchlorids reagieren diese Lösungen schwach sauer, doch ist, wie spätere Versuche zeigten, ihr pH-Wert nicht definiert, sondern schwankt etwa zwischen 3 und 5.

Zu Tabelle 8: Die Versuche wurden ebenso durchgeführt, nur unter Zusatz von Salzsäure bis zu der in Spalte 2 angegebenen Konzentration. Die Versuche Nr. 1 und 4 dieser Tabelle (ohne Säurezusatz) sind der Tabelle 7 entnommen.

Zu Tabelle 9: Bei den Versuchen Nr. 3—9 wurde ebenso wie bei denen der Tabelle 8 verfahren, bei Nr. 2 wurde keine Salzsäure, bei Nr. 1 etwas NH_3 zugegeben. Um bei den schwach sauren Lösungen genau über den Säuregrad orientiert zu sein, wurden bei den Versuchen Nr. 1—6 die Wasserstoffionenkonzentrationen mit einer Glaselektrode gemessen. Bei den stärker sauren Lösungen erübrigte sich dies, weil schon bei Versuch Nr. 6 die durch Hydrolyse des ScCl_3 entstehende Säure neben der zum Lösen verwandten keine Rolle mehr spielt (vgl. Spalten 2 und 3; Spalte 2 gibt die Konzentration der Säure an, die zum Auflösen des zur Trockne gedampften ScCl_3 verwandt wurde). Zur pH-Bestimmung diente eine „neue Glaselektrode“ der Firma Hellige, Freiburg i. B., in Verbindung mit Kalomelelektrode und Röhrenpotentiometer. Da wir wegen der geringen uns damals zur Verfügung stehenden Scandiummenge die Glaselektrode nicht mit der zu messenden Lösung vorher ausspülten und nach der Auflösung von NH_4SCN keinen vollständigen Temperaturengleich vor der Messung abwarteten, weil wir eine Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure befürchteten¹⁾, wurde nicht die volle Meßgenauigkeit der Anordnung von etwa 0,02 pH ausgenutzt; wir schätzen den Fehler aber auf höchstens 0,1 pH, was für unsere Zwecke mehr als ausreichend war.

¹⁾ Nach später hier gemachten Erfahrungen von W. CHALYBÄUS ist allerdings die Zersetzungsgeschwindigkeit selbst in 1 n-HSCN so gering, daß weder die obigen Messungen noch das Ausäthern des Scandiumrhodanids als Trennungsvorgang dadurch merklich beeinträchtigt werden.

Die Messung des p_H -Wertes erfolgte in der wäßrigen Phase vor dem Schütteln mit Äther vor und nach der NH_4SCN -Zugabe und außerdem nach Einstellung des Gleichgewichtes mit Äther (vgl. Spalten 3, 4 und 5). Diese drei Messungen und die dazwischenliegenden Operationen führte man ohne Pause nacheinander aus.

Tabelle 7

Einfluß der NH_4SCN -Konzentration auf die Verteilung von Scandium zwischen wäßriger NH_4SCN -Lösung und Äther. Scandiumkonzentration vor der Verteilung $\sim 0,19$ g Sc_2O_3 in 100 cm^3 wäßriger Lösung; der p_H der wäßrigen Lösung vor der NH_4SCN -Zugabe schwankte etwa zwischen 3 und 5

1	2	3	4	5	6
Vers. Nr.	g NH_4SCN in 100 cm^3 wäßr. Lösung vor der Verteilung	mg Sc_2O_3 in 100 cm^3 n. d. Verteilung		$\alpha = \frac{c_A}{C_W}$	Prozent. Verteilung $P\%$
		Ätherschicht c_A	Wasserschicht C_W		
1	2,1	5,6	168,0	0,033	3,2
2	16,0	71,6	113,3	0,63	39
3	28,0	133,2	58,3	2,3	69
4	40,0	148,2	49,8	3,0	75
5	49,0	141,8	51,8	2,7	73
6	55,0	140,4	60,5	2,3	70
7	58,5	148,2	42,6	3,5	78

Tabelle 8

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Verteilung von Scandium zwischen wäßriger NH_4SCN -Lösung und Äther; I. Scandiumkonzentration der wäßrigen Lösung vor der Verteilung: $\sim 0,19$ g Sc_2O_3 in 100 cm^3 Lösung

1	2	3	4	5	6	7
Vers. Nr.	HCl-Konz. *)	g NH_4SCN in 100 cm^3 Lsg. der wäßr. Lösung vor der Verteilung	mg Sc_2O_3 in 100 cm^3 nach der Verteilung		$\alpha = \frac{c_A}{C_W}$	Prozent. Verteilung $P\%$
			Ätherschicht c_A	Wasserschicht C_W		
1	0%	2,1	5,6	168,0	0,033	3,2
2	1%	2,1	0,8	174,0	0,005	0,5
3	10%	2,1	0,2	172,5	0,001	0,1
4	0%	28	133,2	58,3	2,3	69
5	1%	33	183,8	26,1	7,0	88
6	10%	27	80,6	88,1	0,91	48

*) Bezogen auf die Zusammensetzung der Lösung nach NH_4SCN -Zugabe.

Die einzelnen Versuche der Tabelle 9 wurden mit Anteilen derselben $ScCl_3$ -Lösung ausgeführt, die durch Eindampfen auf dem Wasserbade und Aufnehmen mit Wasser bereitet worden war. Die Analyse ergab darin ein Atomverhältnis von $Sc:Cl = 1:2,6$, trotzdem reagiert die Lösung aber sauer ($p_H = 3,5$). Die Lösung war vollständig klar, ein unbenutzter Rest trübte sich erst nach mehreren Wochen. Zur Prüfung, ob diese beim Eindampfen eintretende Hydrolyse

störend auf unsere Versuche wirkt, wurde folgender Parallelversuch zu Nr. 8 der Tabelle 9 unter extremen Bedingungen durchgeführt: Ein Teil der obigen ScCl_3 -Lösung wurde nochmals zur Trockene gedampft, mit 1 n-HCl aufgenommen und

Tabelle 9

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Verteilung von Scandium zwischen wäßriger NH_4SCN -Lösung und Äther; II

Konzentration der wäßrigen Lösung vor der Verteilung:

$\sim 0,18 \text{ g Sc}_2\text{O}_3$ in 100 cm^3 Lösung. $53 \text{ g NH}_4\text{SCN}$ in 100 cm^3 Lösung

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vers. Nr.	Normali- tät an HCl vor NH_4SCN - Zugabe	pH der wäßrigen Schicht			mg Sc_2O_3 in 100 cm^3 nach der Verteilung		$\alpha = \frac{c_{\text{Ä}}}{C_{\text{W}}}$	Proz. Ver- tei- lung $P\%$
		vor NH_4SCN Zugabe	nach NH_4SCN Zugabe	nach d. Ver- teilen	Äther- schicht $c_{\text{Ä}}$	Wasser- schicht C_{W}		
1	—	—	5,7	5,6	13,2	141,6	0,093	8,5
2	—	3,5	4,5	5,3	138,4	48,0	2,9	74,2
3	—	3,2	4,1	5,1	157,6	26,2	6,0	85,7
4	—	2,0	1,9	3,7	169,2	17,2	9,8	90,8
5	—	1,4	1,3	3,2	173,0	14,0	12,4	92,5
6	0,1	0,9 ₆	0,8 ₆	2,8	174,2	11,8	14,8	93,6
7	0,5	—	—	—	192,4	12,0	16,0	94,1
8	1,0	—	—	—	180,6	10,4	17,4	94,6
9	2,0	—	—	—	179,2	23,4	7,7	88,5

Tabelle 10

Einfluß der Scandiumkonzentration auf die Verteilung von Scandium zwischen wäßriger NH_4SCN -Lösung und Äther
 $53 \text{ g NH}_4\text{SCN}$ in 100 cm^3 wäßriger Lösung vor der Verteilung

1	2	3	4	5	6	7
Vers. Nr.	mg Sc_2O_3 in 100 cm^3 wäßriger Lösung vor d. Verteilung	Säuregrad der wäßrigen Lösung vor NH_4SCN - Zugabe	mg Sc_2O_3 in 100 cm^3 nach der Verteilung		$\alpha = \frac{c_{\text{Ä}}}{C_{\text{W}}}$	Prozent. Ver- teilung $P\%$
			Äther- schicht $c_{\text{Ä}}$	Wasser- schicht C_{W}		
1	19,9	0,5 n	25,7	1,38	18,6	94,9
2	184	0,5 n	192,4	12,0	16,0	94,1
3	1710	0,5 n	1648	88,4	18,6	94,9
4	18,7	$\text{pH} = 2,0_2$	25,0	1,63	15,3	93,9
5	178	$\text{pH} = 1,9_6$	169,2	17,2	9,8	90,8
6	1750	$\text{pH} = 1,9_6$	1616	145,2	11,1	91,8

sofort beschleunigt weiter verarbeitet. Man erhielt einen Verteilungskoeffizienten von nur 4,8 statt 17,4 ($P = 83$ statt 95%). Augenscheinlich war die durch das doppelte Eindampfen verstärkte Hydrolyse während der kurzen Einwirkungsdauer der 1 n-HCl noch nicht rückgängig gemacht worden. Bei nur einmal zur Trockene gedampften Lösungen haben wir dagegen keine erheblichen Unterschiede bei Versuchen unter ähnlichen Bedingungen gefunden; vgl. z. B. Tabelle 10, Nr. 1—3.

Die Versuche der Tabelle 9 wurden nicht nach noch höheren HCl-Konzentrationen hin ausgedehnt, weil dabei NH_4Cl ausfällt.

Zu Tabelle 10: Versuch Nr. 2 und 5 sind Tabelle 9 entnommen. Die anderen Versuche wurden entsprechend angesetzt. Bei Nr. 4 und 6 wurde die ScCl_3 -Lösung vor der NH_4SCN -Zugabe mit sehr wenig HCl gegen Tropäolin 00 (Umschlagsgebiet: $p_{\text{H}} = 1,3-3,3$) auf orange eingestellt. Anschließend Messungen mit der Glaselektrode zeigten, daß man dabei reproduzierbar einen p_{H} -Wert nahe 2,0 erreicht hatte und daß bei der ziemlich hohen ScCl_3 -Konzentration in Versuch Nr. 6 kein Salzfehler des Indikators aufgetreten war. — Die Versuche Nr. 1 und 4 wurden zur Erhöhung der Genauigkeit mit je 500 cm^3 wäßriger Lösung und Äther angestellt.

Den beschriebenen Versuchen entnehmen wir folgende Ergebnisse: Der Verteilungskoeffizient α bzw. die in den Äther übergehenden Anteile P des Scandiums steigen laut Tabelle 7 mit steigender Ammoniumrhodanidkonzentration bis etwa $30 \text{ g NH}_4\text{SCN}$ je 100 cm^3 stark an. Bei höheren NH_4SCN -Konzentrationen findet kein erheblicher weiterer Anstieg statt; die Werte streuen hier etwas stärker, weil bei den Versuchen der Tabelle 7 noch nicht auf exakte Festlegung des p_{H} -Wertes geachtet worden war. — Aus der Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Rhodanidkonzentration und der Tatsache, daß Scandiumchlorid nicht ausätherbar ist (vgl. S. 188), folgt, daß es eine Rhodanverbindung des Scandiums sein muß, die sich zwischen Wasser und Äther verteilt; vgl. auch den folgenden Absatz. Eine weitere Klärung der Zusammensetzung dieser Verbindung lag nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Nach Tabelle 9 gehen bei hoher NH_4SCN -Konzentration mit steigender Säurekonzentration bis 1 n-HCl steigende Sc-Mengen in den Äther. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß in schwach saurer Lösung nicht ausätherbare partielle Hydrolysenprodukte des Scandiums vorliegen; dafür spricht der steile Abfall von α und P nahe dem Neutralpunkt. Man könnte den Einfluß der Säurekonzentration auch durch die Annahme deuten, daß das ausätherbare Produkt eine Rhodanatosäure, etwa $\text{HSc}(\text{SCN})_4^1$ sei. Mit beiden Annahmen unvereinbar erscheint zunächst die Tatsache, daß der Verteilungskoeffizient in stark salzsaurer Lösung wieder abnimmt (Tabelle 9, Nr. 9 und Tabelle 8). Vielleicht spielt dabei die höhere Chlorionenkonzentration eine Rolle. Sicher aber ist diese Erscheinung, wenigstens teilweise, auf folgende Verhältnisse zurückzuführen: Während bei den Versuchen Nr. 4—6 der Tabelle 9 die p_{H} -Werte der

¹⁾ In Analogie zu der beim ROTHE'schen Verfahren in den Äther übergehenden Verbindung HFeCl_4 ; vgl. W. FISCHER u. F. STACHEL, Angew. Chem. 52 (1939), 368.

Lösungen durch die NH_4SCN -Zugabe nicht stark geändert werden¹⁾ (vgl. Spalten 3 und 4), sinkt die Wasserstoffionenkonzentration beim Schütteln mit Äther (vgl. Spalten 4 und 5) bis zu 2 Zehnerpotenzen. Da Chlorwasserstoff bei unseren Konzentrationen nicht durch Äther ausschüttelbar ist²⁾, kann die Verminderung der H^+ -Ionen in der Wasserschicht nur daher rühren, daß Rhodanwasserstoff vom Äther aufgenommen wird, und zwar so weitgehend, daß z. B. in Versuch 6 99% der H^+ -Ionen aus der wäßrigen Phase entfernt werden. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns, daß sich HSCN aus wäßriger Lösung tatsächlich fast vollständig mit Äther ausschütteln läßt. Das bewirkt aber bei den Versuchen der Tabelle 8 und 9 auch eine Senkung der Rhodanidionenkonzentration in der Wasserschicht, und dadurch kann nach den Feststellungen des vorigen Abschnitts der Verteilungskoeffizient des Scandiums verkleinert werden. Bei hohen NH_4SCN - und kleineren H^+ -Konzentrationen (Tabelle 9, Versuch Nr. 1—8) tritt diese Wirkung allerdings noch nicht merklich in Erscheinung, weil die NH_4SCN -Konzentration unter diesen Umständen nur kleine relative Änderungen erfährt; bei Versuch Nr. 9 erfolgt aber schon eine Erniedrigung der Rhodanidionenkonzentration in der Wasserschicht um $\frac{1}{6}$ ihres Anfangswertes. Noch größer wird die relative Änderung der Rhodanidionenkonzentration, wenn die anfängliche NH_4SCN -Konzentration kleiner im Verhältnis zur Säurekonzentration ist. Unter diesen Umständen finden wir laut Tabelle 8 auch tatsächlich eine besonders starke Abnahme des Verteilungskoeffizienten α des Scandiums mit steigender Säurekonzentration. Der Effekt wird hier noch verstärkt durch die bei kleinen NH_4SCN -Konzentrationen stärkere Abhängigkeit der α -Werte von dieser Größe (vgl. Tabelle 7).

Ein erheblicher Einfluß der um 2 Zehnerpotenzen variierten Scandiumkonzentration auf die Verteilung des Rhodanids ist nach Tabelle 10 nicht vorhanden. Die Unterschiede zwischen den bei gleichem Säuregehalt der wäßrigen Lösung ausgeführten Versuchen liegen innerhalb der Versuchsfehler (vgl. S. 174) mit Ausnahme des

¹⁾ Das ist ein Ausdruck der Tatsache, daß Rhodanwasserstoff eine starke Säure ist [vgl. W. OSTWALD, J. prakt. Chem. N. F. 32 (1885), 305], NH_4SCN also nicht als Puffer wirkt. In den Versuchen 4—6 der Tabelle 9 bewirkt die NH_4SCN -Zugabe sogar eine Steigerung der Wasserstoffionenaktivität; wegen der starken Volumenzunahme beim NH_4SCN -Zusatz sollte der pH -Wert eigentlich etwas zunehmen, während er tatsächlich um 0,1 kleiner wird.

²⁾ J. SCHUNCKE, Z. physik. Chem. 14 (1894), 342.

Versuchs Nr. 4. Ob diese Abweichung reell ist, muß vorläufig offen bleiben; der geringe Unterschied der P -Werte ist für die Anwendung des Verfahrens ohne Belang.

Schließlich wurde noch der Einfluß einiger Anionen untersucht; vgl. Tabelle 11. Dabei ergab sich, daß die Verwendung von Scandiumnitrat an Stelle von Chlorid keine erhebliche Änderung bewirkt, daß aber ein Sulfatgehalt der Lösung das Scandium stark in der wäßrigen Phase zurückhält, zweifellos als Folge der Bildung von Sulfatkomplexen (vgl. S. 191). Auch Phosphate stören stark.

Tabelle 11

Einfluß des Anions auf die Verteilung des Scandiums zwischen wäßriger NH_4SCN -Lösung und Äther

Gehalt der wäßrigen Lösung vor der Verteilung:

53 g NH_4SCN in 100 cm³ Lösung. $\sim 0,16$ g Sc_2O_3 in 100 cm³ Lösung

1	2	3	4	5	6	7
Vers. Nr.	Anion	Säuregrad der wäßrigen Lösung vor NH_4SCN - Zugabe	mg Sc_2O_3 in 100 cm ³ nach der Verteilung		$\alpha = \frac{c_A}{C_W}$	Prozent. Ver- teilung $P\%$
			Äther- schicht c_A	Wasser- schicht C_W		
1	Cl^-	$p_H = 3,2$	157,6	26,2	6,0	85,7
2	NO_3^-	$p_H \sim 3$	146,4	16,2	9,0	90,0
3	SO_4^{2-}	$p_H \sim 3$	82,6	86,0	0,96	49,0
4	PO_4^{3-}	in HCl	48,3	94,7*)	0,51	33,8

*) Einschließlich des ausgefällten Anteiles; vgl. Text.

Zu Tabelle 11: Versuch Nr. 1 ist der Tabelle 9 entnommen. Bei Nr. 2 und 3 wurden schwach saure Scandiumnitrat- bzw. -sulfatlösungen mit NH_3 gegen Tropäolin 00 auf $p_H \sim 3$ eingestellt, dann mit NH_4SCN versetzt und weiter behandelt wie oben. Der Unterschied in den Ergebnissen von Versuch 1 und 2 kann allein durch die weniger genaue Einstellung des p_H -Wertes bei Versuch 2 erklärt werden. Bei Versuch 4 wurde einer ScCl_3 -Lösung auf 0,16 g Sc_2O_3 0,7 g Na_2HPO_4 zugefügt. Um eine Niederschlagsbildung zu vermeiden, mußte man dabei in stärker saurer Lösung arbeiten. Beim Schütteln mit Äther trat aber doch wieder ein Niederschlag auf, weil dabei ja nach S. 178 die Wasserstoffionenkonzentration der wäßrigen Phase sinkt.

2. Verteilung anderer Elemente zwischen wäßriger Ammoniumrhodanidlösung und Äther

Unter den Bedingungen, die sich für das Ausäthern des Scandiumrhodanids als die günstigsten erwiesen hatten, wurden nun 13 weitere Elemente in grundsätzlich gleicher Weise geprüft. Da sich zeigte, daß

die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration für die verschiedenen Elemente verschieden ist, wurde jedes Element bei zwei verschiedenen Säuregehalten untersucht.

Zu Tabelle 12: Als Ausgangsmaterial dienten die reinsten käuflichen Produkte, und zwar im allgemeinen die Chloride bzw. deren Hydrate; Ausnahmen: Ti als $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$, Zr als $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit geringem Hf-Gehalt, U als $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Die Präparate der Elemente, deren Rhodanide nur in Spuren in den Äther übergehen, wurden noch besonders durch mehrfaches Umkristallisieren oder Umfällen mit Salzsäure von Fe und Al befreit, da geringe Gehalte an diesen Elementen wegen ihres erheblichen Überganges in den Äther zu hohe Verteilungskoeffizienten vorgetäuscht hätten; trotz dieser Reinigung sind die gefundenen kleinen Verteilungskoeffizienten noch als Maximalwerte anzusehen.

Für die Versuche bei geringer Säurekonzentration (vgl. Spalte 4 der Tabelle 12) wurden sehr schwach salzsaure Chloridlösungen der zu prüfenden Elemente vorsichtig mit NH_3 -Lösung genau bis zum Umschlag von Tropäolin 00 nach gelb versetzt, wobei man, wie durch gelegentliche Messungen mit der Glaselektrode bestätigt wurde, p_{H} -Werte von etwa 3,5 erreichte. Für die Versuche in stärker sauren Medien wurden die festen Chloridhydrate in 0,5n-HCl gelöst. Im Falle des Titans wurde eine wäßrige Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ ¹⁾ verwandt, die durch Hydrolyse und durch die dem Präparat noch anhaftende überschüssige Salzsäure etwa 0,3—1n an HCl gewesen sein dürfte. Ein Versuch bei $p_{\text{H}} = 3,5$ ließ sich mit Titan, wenigstens bei höheren Ti-Konzentrationen, nicht ohne Niederschlagsbildung durchführen. Vgl. dazu die Trennungsversuche auf S. 184. Auch das Zirkon konnte ohne Niederschlagsbildung nur bis auf einen p_{H} -Wert von 0,9 gebracht werden.

Bei den Elementen mit mittleren Verteilungskoeffizienten konnte die beim Scandium angewandte Arbeitsweise (S. 173ff.) ohne weiteres übernommen werden. Da auf diesem Wege aber bei sehr kleinen Verteilungskoeffizienten die Auswaagen bei der Analyse der Ätherschicht zu gering geworden wären, schüttelte man in diesen Fällen 100 cm³ wäßriger Lösung mit etwas mehr als 1 Liter Äther in einem größeren Kolben (vgl. S. 187). Wegen der großen Konzentrationsunterschiede der beiden Phasen hätten dabei bereits kleinste Wassertröpfchen, die noch im Äther suspendiert waren, die betreffende Konzentrationsbestimmung stark gefälscht; man filtrierte deshalb den Äther nach dem Absitzenlassen durch ein trockenes Filter, wobei Wassertropfen vollständig zurückgehalten werden. In 1 Liter Äther und in einem kleinen Volumen der Wasserschicht erfolgte dann die analytische Bestimmung des verteilten Elementes unter Berücksichtigung des S. 173f. und 185 Gesagten. Die Mehrzahl der Elemente wurde mit NH_3 gefällt, Mn und Mg mit Phosphat, Ca mit Oxalat. — Trotz der beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen ist die Fehlergrenze bei sehr kleinen Verteilungskoeffizienten größer als S. 174 auseinandergesetzt; vgl. auch diese Seite oben.

Das Ergebnis ist in verschiedener Hinsicht überraschend: Auffällig sind vor allem die großen Unterschiede zwischen Scandium und den meisten ihm verwandten Elementen. Wenn z. B. die prozentische Verteilung P für Sc 94%, für Th 0,13% beträgt, so bedeutet dies, daß

¹⁾ Vgl. W. SEIDEL u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941), 372.

Tabelle 12

Verteilung von verschiedenen Elementen
zwischen wäßriger NH_4SCN -Lösung und Äther
 NH_4SCN -Konzentration in der wäßrigen Lösung vor der Verteilung:
53 g je 100 cm³ Lösung

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vers. Nr.	Ele- ment	Säuregrad vor NH_4SCN -Zugabe		g Oxyd in 100 cm ³ wäßriger Lösung n. NH_4SCN - Zugabe	mg Oxyd in 100 cm ³ nach der Verteilung		$\alpha = \frac{c_X}{C_W}$	Prozent. Ver- teilung $P\%$
		Normal. an HCl	pH		Äther- schicht c_X	Wasser- schicht C_W		
1	Be ¹⁾	0,5 n	—	—	—	—	>1,	>50,
2	Mg	0,5 n	—	3,56	0,83	3441	0,0002	0,02
3	„	—	~3,5	3,65	0,82	3520	0,0002	0,02
4	Ca	0,5 n	—	4,42	1,77	4290	0,0004	0,04
5	„	—	~3,5	4,43	2,43	4300	0,0006	0,06
6	Al	0,5 n	—	0,197	98,0	102,4	0,96	48,9
7	„	—	~3,5	0,189	70,4	119,2	0,59	37,1
8	In ^{III}	0,5 n	—	0,319	183,2	126,4	1,45	59,2
9	„	—	~3,5	0,320	204,6	110,6	1,85	64,9
10	Sc	0,5 n	—	0,184	192,4	12,0	16,0	94,1
11	„	—	3,5 ²⁾	0,178	138,4	48,0	2,9	74,2
12	$\Sigma Y^3)$	0,5 n	—	1,415	1,0	1376	0,0007	0,07
13	„	—	~3,5	1,470	0,94	1422	0,0007	0,07
14	La	0,5 n	—	9,70	0,16	9380	0,000017	0,002
15	„	—	~3,5	9,34	0,10	9020	0,000011	0,001
16	Ti ^{IV}	0,3—1 n	—	0,686	16,8	669	0,025	2,4
17	Zr	~0,5 n	—	6,16	2,08	5950	0,00034	0,034
18	„	—	0,9 ²⁾	3,28	0,045	3170	0,00001	0,001
19	Th	0,5 n	—	1,64	2,14	1632	0,0013	0,13
20	„	—	~3,5	1,59	1,02	1578	0,0006	0,06
21	U ^{VI 4)}	0,5 n	—	0,311	14,0	293,8	0,048	4,6
22	„	neutrale Lösg. ⁵⁾		0,335	7,56	315,1	0,024	2,3
23	Mn ^{II}	0,5 n	—	3,15	5,3	3043	0,0017	0,17
24	„	—	~3,5	3,18	4,22	3078	0,0014	0,14
25	Fe ^{III}	0,5 n	—	0,193	96,8	90,2	1,07	51,8
26	„	—	~3,5	0,189	79,6	106,6	0,75	42,8

1) Nur qualitativ geprüft.

2) pH-Messung mit der Glaselektrode.

3) Ausgangsmaterial war ein oxydisches Yttererdengemisch mit etwa 70 % Y_2O_3 .

4) Oxyd-Konzentrationen in Spalten 5—7 als U_3O_8 angegeben.

5) d. h. Lösung von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ in Wasser + NH_4SCN ohne Säurezusatz.

beim einmaligen Verteilen einer Sc-Th-Mischung 1 : 1 zwischen gleichen Volumina Wasser und Äther 94% des Scandiums mit nur 0,14% Th-Gehalt gewonnen werden; d. h. es wird das Verhältnis Sc : Th um das 700fache erhöht. — Unter den geprüften Elementen ist das Scandium im größten Umfange ausätherbar; es übertrifft sogar noch das Eisen. Das gilt allerdings nur für die von uns gewählte hohe NH_4SCN -Konzentration; bei mittleren NH_4SCN -Konzentrationen, wie man sie zum Ausäthern des Eisenrhodanids anwendet, geht ein größerer Anteil des Eisens in den Äther¹⁾. Wenig bekannt dürfte es sein, daß auch Aluminiumrhodanid weitgehend mit Äther ausschüttelbar ist; wir fanden nur in einer älteren Arbeit²⁾ einen kurzen Hinweis, der nicht in GMELIN's Handbuch aufgenommen ist. Die Ähnlichkeit von In³⁾ und Sc hingegen entspricht ebenso der Erwartung wie die von Be und Al. Während diese Elemente bei dem neuen Verfahren das Scandium weitgehend begleiten, ist nach Tabelle 12 eine starke Anreicherung von Ti und U⁴⁾ und eine praktisch vollständige Trennung von Mg, Ca, Y, Lanthaniden, Zr, Th und Mangan zu erwarten.

Als Rhodanide ausätherbar sind ferner bekanntlich Co und Mo sowie Re⁵⁾; auch Ga dürfte sich ebenso verhalten. Wir haben diese Elemente nicht geprüft. — Über das Verhalten von Be, Mg, Ca, Zr, Hf, Th und Mn fanden wir keine Literaturangaben, bezüglich der seltenen Erden nur eine Bemerkung von I. NODDACK⁶⁾, aus der zu schließen ist, daß die Rhodanide dieser Elemente nicht ausätherbar seien; wie unsere Versuche zeigen, trifft dies für Yttrium und die Lanthaniden, nicht aber für das Scandium zu. Betreffs Ti und Fe^{II} vgl. S. 184.

Mit steigender Säurekonzentration steigen die Verteilungskoeffizienten der meisten Elemente an. Besonders groß ist diese Abhängigkeit bei Sc, La, Ti (nach S. 184), Zr, Th und U. An Hand der Zahlen der Tabelle 12 kann man im Einzelfall entscheiden, bei welcher Säurekonzentration günstigere Trennungseffekte zu erwarten sind.

¹⁾ Vgl. H. J. SCHLESINGER u. H. B. VAN VALKENBURGH, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 1214 und die Zusammenstellung in GMELIN's Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., Fe[B], S. 758.

²⁾ G. STEIN, Dingl. Polytechn. J. **250** (1883), 36.

³⁾ Nach L. M. DENNIS u. W. C. GEER, J. Amer. chem. Soc. **26** (1904), 437 soll In aus einer schwach sauren KSCN -Lösung nur in Spuren ausätherbar sein. Eine Aufklärung dieses Widerspruchs zu unseren Versuchen ist mangels Konzentrationsangaben in der angeführten Abhandlung nicht möglich.

⁴⁾ Vgl. dazu P. PASCAL, Compt. rend. **158** (1914), 1672 und W. FISCHER, W. DIETZ, K. BRÜNGER u. H. GRIENEISEN, Angew. Chem. **49** (1936), 39.

⁵⁾ I. u. W. NODDACK, Z. anorg. allg. Chem. **183** (1929), 358. — W. GEILMANN, F. W. WRIGGE u. F. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932), 217.

⁶⁾ I. NODDACK, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 342.

3. Trennungen durch Ausäthern von Scandiumrhodanid

Es wurden einige Versuche zur Abtrennung des Scandiums aus Gemischen mit seinen üblichen Begleitern, den Yttererden, Zr, Hf und Th, sowie mit Ti und Fe^{II} ausgeführt. Versuche an Gemischen mit den anderen, nach Tabelle 12 ebenfalls vom Scandium abtrennbaren Elementen wurden nicht unternommen, weil dabei nach unseren Erfahrungen kaum Störungen zu erwarten sind.

Zu Tabelle 13: Ausgangsmaterial war das rohe Scandiumoxyd Präparat A (vgl. S. 148) mit Zumischung von 10% ThO_2 . Drei salzsaure Lösungen von je 150 mg dieses Oxyds wurden auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft; die 1. Probe wurde in 0,5n-HCl gelöst, die 2. mit sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit NH_3 gegen Tropäolin 00 auf gelborange, d. h. etwa auf $\text{p}_\text{H} \sim 3$ gebracht. Eine dritte Probe wurde auf dem Wasserbade nach dem Eintrocknen noch einige Zeit erhitzt und dann in Wasser gelöst; dabei erreicht man erfahrungsgemäß einen p_H -Wert von $\sim 4-5$. Diese drei Lösungen wurden dann mit NH_4SCN versetzt; das Endvolumen betrug 75 cm^3 und enthielt 53 g NH_4SCN je 100 cm^3 Lösung. Anschließend wurde mit 75 cm^3 Äther geschüttelt. Das aus dem Äther gewonnene Oxyd wurde gewogen und röntgenspektrographisch mit allen Vorsichtsmaßregeln (vgl. S. 149f.) untersucht.

Wie nach den Einzelversuchen der Tabelle 12 zu erwarten war, werden die Yttererden und Thorium bei allen drei angewandten Säuregraden vorzüglich abgetrennt (vgl. Tabelle 13); die angegebenen Grenzen sind nur durch die Nachweisempfindlichkeit gegeben und werden wahrscheinlich zum Teil erheblich unterschritten. Dagegen werden Zirkon und Hafnium wesentlich schlechter abgetrennt, als nach dem in Abwesenheit anderer Metalle bestimmten Verteilungskoeffizienten des Zirkons zu erwarten war. Wir bringen dies in Zusammenhang mit dem bekannten merkwürdigen Verhalten von Zirkon-

Tabelle 13

Trennungseffekte beim Ausäthern von Scandiumrhodanid

	Oxyd- menge im Äther in mg	% -Gehalt an								
		Y_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Cp_2O_3	ZrO_2	HfO_2	ThO_2
Ausgangsmaterial		1—2	$\sim 0,5$	~ 1	$\sim 0,5$	5—7	~ 1	7—8	0,7—0,8	10
1. ausgeäthert aus 0,5 n HCl	108	<0,1	je <0,07					1—1,5	0,2—0,3	<0,1
2. ausgeäthert bei $\text{p}_\text{H} \sim 3$	103	<0,1	je <0,05					0,15—0,2	<0,1	<0,1
3. ausgeäthert bei $\text{p}_\text{H} \sim 4-5$	84	<0,1	je <0,1					<0,1	<0,1	<0,1

lösungen, langsam zu hydrolysieren und bei manchen Reaktionen je nach der Vorgeschichte der Lösung verschieden zu reagieren (vgl. z. B. S. 154). Immerhin ist die Abtrennung des Zirkons bei $p_H \sim 3$ bei etwa 90%iger Scandiumausbeute schon recht wirksam (Tabelle 13, Nr. 2), und man kann den Zirkonrest durch Wiederholung der Verteilungsoperation leicht vollständig entfernen; vgl. dazu die Erfahrungen bei präparativen Arbeiten auf S. 186f. Arbeitet man bei $p_H \sim 4-5$ (Tabelle 13, Nr. 3), so läßt sich zwar das Zirkon durch eine einzige Verteilung vollständig entfernen, aber nur auf Kosten einer geringeren Scandiumausbeute.

Nach Tabelle 12 geht Titanrhodanid aus verdünnt salzsaurer Lösung zu einigen Prozenten in den Äther über. Nach PATSCHEKE und SCHALLER¹⁾, die bereits Ähnliches beobachtet hatten, soll das Titan aus „neutraler“ Lösung nicht ausätherbar sein. Wir führten deshalb 2 Versuche zur Sc/Ti-Trennung bei $p_H \sim 3-4$ durch und fanden, daß unter diesen Umständen eine sehr gute Scheidung erfolgt; der Verteilungskoeffizient des Titans nimmt also mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration stark ab.

Sc/Ti-Trennung: 1. 40 cm³ wäßrige Lösung, enthaltend 109 mg Sc₂O₃ + 1 mg TiO₂ in Form der Chloride, mit NH₃ gegen Tropäolin 00 auf $p_H = 3,5-4$ eingestellt, + 38 g NH₄SCN, ergibt 72 cm³. In 72 cm³ Äther gehen 85,4 mg Oxyd über; in dessen schwefelsaurer Lösung entstand mit H₂O₂ keine Gelbfärbung, die aber auf Zusatz einer Lösung von 0,02 mg TiO₂ eintrat. Ergebnis: < 2% der angewandten Ti-Menge begleiten das Scandium. 2. Eine Lösung, enthaltend 54 mg Sc₂O₃ + 27 mg TiO₂, wird ebenso behandelt. 39,6 mg Oxyd aus der Ätherphase enthalten < 0,03 mg TiO₂ = < 0,1% der angewandten Menge. — Bei diesen Versuchen trat bei der Einstellung des p_H -Wertes von 3,5—4 keine Niederschlagsbildung ein, wahrscheinlich wegen der geringeren Ti-Konzentration im Vergleich zu dem Versuch von S. 180.

Nach KAHANE²⁾ ist Eisen(II)-rhodanid wahrscheinlich nicht ausätherbar. Nach Reduktion könnte also vielleicht auch das Eisen vom Scandium abgetrennt werden, während es in der dreiwertigen Form ja das Scandium begleitet. Dabei kann die reduzierende Wirkung des Rhodanidions selbst, die bei der Kolorimetrie des Eisen(III)-rhodanids bekanntlich stört, hier nutzbar gemacht werden. Man braucht dazu nur die wäßrige ScCl₃-NH₄SCN-Lösung vor dem Ausäthern 24 Stunden verschlossen stehen zu lassen und vorher durch Einwerfen einiger Stückchen fester Kohlensäure oder auf ähnlichem Wege die Luft aus dem Verteilungskolben zu verdrängen; außerdem

¹⁾ G. PATSCHEKE u. W. SCHALLER, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 266ff.

²⁾ E. KAHANE, Bull. Soc. chim. France [4] **41** (1927), 1407.

ist in diesem Falle die Verwendung peroxydfreien Äthers geboten. Wir erhielten so bei einem qualitativen Versuch mit 0,1% Fe_2O_3 enthaltendem Scandiumoxyd eine erhebliche Verminderung des Eisengehaltes. Allerdings kommt das Verfahren in dieser Form nur zur Abtrennung kleiner Eisengehalte in Frage, weil bei der Oxydation des Rhodanidions Schwefelsäure entsteht, die die Verteilung des Scandiums behindert (vgl. S. 179). Soll aber ein noch schwach eisenhaltiges Präparat durch Ausäthern der Rhodanide von anderen Elementen befreit werden, so erlaubt der obige Kunstgriff, unter Vermeidung einer besonderen Operation auch das Eisen im gleichen Arbeitsgang weitgehend zu entfernen.

4. Arbeitsvorschriften

Für kleine Mengen: Bei Abwesenheit der Elemente Ti, Zr, Hf verfährt man folgendermaßen: Man löst etwa 1 g des oxydischen Materials, aus dem das Scandium abgetrennt werden soll, in Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade bis zum feuchten Kristallbrei ein¹⁾, nimmt mit 60 cm³ 0,5 n-HCl auf, löst darin 53 g NH_4SCN auf (Endvolumen etwa 100 cm³ und schüttelt mit 100 cm³ Äthyläther²⁾ aus. Der abgetrennte Äther wird unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure abgedampft, der trockene Rückstand auf dem Wasserbade tropfenweise mit konz. Salpetersäure behandelt (Vorsicht! heftige Reaktion) und dann mit wenig konz. Salpetersäure gekocht, bis die orangeroten Zersetzungsprodukte des Rhodanwasserstoffs zerstört sind. Dann wird mit Wasser verdünnt und das Reinscandium mit NH_3 gefällt. — Auf diesem Wege werden Mg, Ca, Y, Lanthaniden, Th, Mn praktisch vollständig, Ti, Zr, Hf, U und Fe^{II} weitgehend abgetrennt. Be, Al, In, Mo, Re, Fe^{III} und Co begleiten das Scandium in mehr oder weniger großem Umfange.

Bei Verwendung eines Scheidetrichters ist es oft schwierig, den Äther daraus völlig frei von Wassertropfen abzulassen, zumal sich am Hahnküken manchmal ein wenig der festen Zersetzungsprodukte des Rhodanwasserstoffs absetzt. Wir benutzten Kolben mit Schliffstopfen, wie sie Abb. 2 unter A

¹⁾ Stärker verunreinigte Scandiumpräparate geben dabei oft einen nicht kristallisierenden zähen Sirup, der zur Vermeidung stärkerer Hydrolyse nicht zu lange erhitzt werden soll. Etwas überschüssige Salzsäure an dieser Stelle des Arbeitsganges stört weder hier noch bei der Arbeitsweise für Ti-, Zr-, Hf-haltiges Material, sofern man im letzteren Falle nachträglich auf den geeigneten p_H -Wert einstellt. Vgl. S. 187, Anm. 1.

²⁾ Wenn man den Äther später unter Salzsäurezusatz abdampft, braucht man nicht besonders auf Abwesenheit von Peroxyden im Äther zu achten. Vgl. W. FISCHER u. W. SEIDEL, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 344.

zeigt, und saugten den Äther mit geringem Unterdruck durch den Heber *B* in die Vorlage *C*. Sind die Dimensionen so gewählt, daß die Grenzfläche Wasser/Äther sich im unteren Ansatz, etwa bei *D* befindet, so kann der Äther bis auf wenige Kubikzentimeter entfernt werden. Befürchtet man, daß kleinste Wassertröpfchen noch im Äther suspendiert sind, so gibt man den

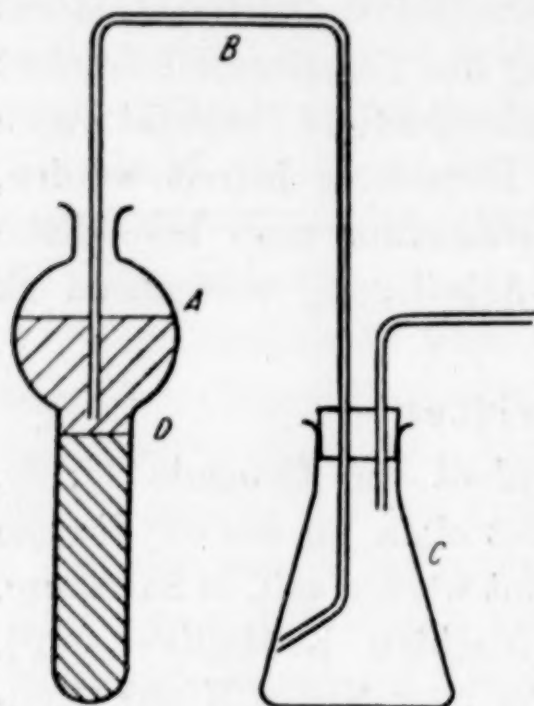


Abb. 2

Anordnung zum Ausäthern

Äther durch ein trockenes Filter und wäscht mit reinem Äther nach. — Zweckmäßiger als die Verwendung eines Scheidetrichters ist die beschriebene Arbeitsweise auch vor allem dann, wenn die restliche Wasserschicht nochmals mit Äther ausgezogen werden soll; vgl. unten.

Bei der obigen Arbeitsweise gehen 94% (etwa $\pm 1\%$) des vorhandenen Scandiums in den Äther über. Für quantitative Zwecke ist der Fehlbetrag von 6%, den man rechnerisch berücksichtigen könnte, weniger störend als die Tatsache, daß im Schüttelkolben ein wechselnder Bruchteil von einigen Prozent des Äthers zurückbleibt.

Beide Reste kann man vollständig gewinnen, indem man die restliche Wasserschicht im Kolben noch zweimal mit 50–100 cm³ Äther ausschüttelt und diese Ätherportionen mit der ersten vereinigt. Man muß dabei der Wasserschicht nur vor jedem erneuten Ätherzusatz etwa 5 cm³ 2 n-HCl je 100 cm³ Wasserschicht zufügen, weil der Äther fast alle H⁺-Ionen der wäßrigen Schicht in Form von HSCN entzieht; vgl. S. 178. — Man kann so das Scandium quantitativ bestimmen neben: Mg, Ca, Y, Lanthaniden, Th und Mn.

Für die präparative Verarbeitung größerer Mengen ist es zweckmäßig, bei höherer Scandiumkonzentration zu arbeiten. Wir geben im folgenden Absatz eine entsprechende Vorschrift, die außer den soeben genannten Elementen auch die Gegenwart von Ti, Zr, Hf berücksichtigt. Zu dem Zwecke, mit möglichst wenig Äther auszukommen, wird dabei zuerst in saurer Lösung gearbeitet, wodurch der in der Wasserschicht verbleibende Scandiumrest gering gehalten wird, aber kleine Mengen von Ti, Zr, Hf das Scandium in den Äther begleiten. Diese Verunreinigungen werden anschließend entfernt, indem man die erhaltene Ätherschicht bei schwächer saurer Reaktion mit reiner wäßriger NH₄SCN-Lösung schüttelt; dabei gehen die Reste der genannten drei Elemente praktisch vollständig in die Wasserschicht, allerdings gemeinsam mit ein wenig Scandium. Diesen Scan-

diumrest sowie denjenigen in der wäßrigen Lösung des Ausgangsmaterials kann man auch noch weitgehend gewinnen, indem man nochmals mit frischem Äther ausschüttelt. Dieses Beispiel zeigt ferner, in wie einfacher Weise sich der Verteilungsvorgang fraktioniert wiederholen läßt und wie man dabei zugleich die Abtrennung der Begleitelemente verbessert und die Scandiumverluste herabdrückt.

Vorschrift für Arbeiten im präparativen Maßstab: 60 g rohes Oxyd werden in Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade vorsichtig so weit eingedampft, daß die Kristallmasse¹⁾ noch nicht staubtrocken ist. Den Rückstand löst man in 600 cm³ 0,1 n-HCl²⁾ und versetzt mit 500—550 g NH₄SCN. Die Lösung wird in einem 3 Liter-Kolben (nicht Scheidetrichter) mit 1 Liter Äther geschüttelt. Der Äther wird in der S. 186 geschilderten Weise möglichst vollständig in einen 2. Kolben überführt, der mit 100 cm³ gesättigter, wäßriger NH₄SCN-Lösung beschickt ist. Man setzt nun langsam unter kräftigem Umschütteln 27 cm³ 2 n-NH₃-Lösung zu, so daß der Säuregehalt des Äthers, der im 1. Kolben etwa 0,06 n an HSCN geworden ist, zum größten Teil neutralisiert wird. Der Äther wird dann in einem 3. und 4. Kolben noch je mit 100 cm³ 45%iger NH₄SCN-Lösung geschüttelt. Er enthält dann das reine Scandium. Man kann ihn davon befreien, indem man ihn in einem Scheidetrichter so oft mit je etwa 200—500 cm³ reinem Wasser ausschüttelt³⁾, bis die abgezogene Wasserschicht keine Fällung mit NH₃ mehr ergibt. Um 40—50 g Sc₂O₃ aus 1 Liter Äther auszuschütteln, braucht man etwa 2—3 Liter Wasser. Die Sc-Menge in den einzelnen Wasserportionen nimmt erst zu und dann wieder ab.— Die im 1. Kolben verbliebene Wasserschicht säuert man nunmehr mit 30 cm³ 2 n-HCl an und verfährt nochmals mit 1 Liter Äther genau wie oben beschrieben, ohne Erneuerung der im 2.—4. Kolben befindlichen wäßrigen Lösungen. Wenn man die letzten Sc-Reste aus dem Ausgangsmaterial, die in der Wasserschicht im 1. Kolben noch verblieben sind, gewinnen will, wiederholt man das Ausschütteln noch ein drittes Mal.

¹⁾ Wird die Masse sirupös ohne zu kristallisieren, so unterbricht man das Eindampfen, löst in 400—500 cm³ Wasser, setzt vorsichtig NH₃ zu bis zum Umschlag von Tropäolin 00 nach gelb, verdünnt nach Zugabe von 30 cm³ 2 n HCl mit Wasser auf 600 cm³ und fährt fort wie oben. Vgl. S. 185, Anm. 1.

²⁾ Bei Gegenwart von Titan oder größerer Mengen von Zirkon und Hafnium können beim Aufnehmen mit verd. Salzsäure Hydrolysenprodukte dieser Elemente ungelöst zurückbleiben; sie werden vor der weiteren Verarbeitung abfiltriert.

³⁾ In der ersten Wasserportion ist eventuell vorhandenes Eisen angereichert.

Bei der präparativen Verarbeitung einer größeren Menge des S. 148 beschriebenen Präparates A mit etwa 75—80% Sc_2O_3 nach der soeben gegebenen Arbeitsvorschrift erhielt J. WERNET mit etwa 90%iger Ausbeute ein Produkt, in dem sich röntgenspektrographisch keine anderen seltenen Erden und kein Zr und Hf mehr nachweisen ließen (Nachweisgrenze 0,1%); auch die restlichen 10% des Scandiums fielen in bereits stark angereicherter Form an. Der im 1. Kolben verbliebene Rückstand war vom Scandium weitgehend befreit worden; er enthielt nach Überführung in Oxyd $< 0,5\% \text{Sc}_2\text{O}_3$. — Die Verarbeitung einer Lösung von 60 g Rohmaterial bis zur Ammoniakfällung des reinen Scandiums erforderte eine Arbeitszeit von 1—2 Tagen.

Mit dem Ausäthern des Scandiums aus wäßriger Ammoniumrhodanidlösung wurde also ein Verfahren aufgefunden, das mit einem Minimum an Arbeitsaufwand maximale Trennungseffekte erzielt; vgl. die Zusammenstellungen S. 185, 196 und Tabelle 14.

VI. Verschiedenes

1. Beim Ausäthern des Eisens nach ROTHE aus 6 n-HCl verbleibt das Scandium praktisch vollständig in der wäßrigen Phase.

Eine Lösung von 1,2 g Sc_2O_3 in 150 cm³ 20%iger Salzsäure wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Flüssigkeitsextraktionsapparat mit Äther extrahiert bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,6 Liter Äther je Stunde. Nach 20 Stunden enthielt der Äther 1,4 mg Oxyde, die aber nur zu 30—40% ($\approx 0,5$ mg) aus Sc_2O_3 bestanden, Rest Fe_2O_3 u. a. Da aber selbst zur Extraktion großer Fe-Mengen in dem benutzten Apparat wenige Stunden ausreichen, ist dabei nur ein unwesentlicher Scandiumverlust zu erwarten. Wir bedienten uns dieses Verfahrens auch mit besonderem Vorteil zur Entfernung geringer Eisenbeimengungen aus Scandiumpräparaten. Dabei soll der Apparat vor Tageslicht geschützt werden¹⁾.

2. Wie S. 152 gezeigt wurde, verhindert Ammoniumoxalat die Fällung von Scandiumhydroxyd mit Ammoniak weitgehend. Versuche, dieses Verhalten zu Trennungszwecken auszunutzen, führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

Aluminium erwies sich bei Gegenwart von Ammoniumoxalat etwa ebenso schwer fällbar wie Scandium. — 400 mg rohes Scandiumoxyd (Präparat A, S. 148, mit Zusatz von 12% ThO_2) in Salzsäure gelöst, zur Trockne gedampft, Rückstand in 30 cm³ Wasser gelöst und in 200 cm³ 5%ige Ammoniumoxatlösung eingegossen; bei 2stündigem Rühren in der Wärme löste sich fast alles bis auf einige Kristalle, die abfiltriert wurden. Im Filtrat erzeugte erst der Zusatz eines größeren Überschusses konzentrierter NH_3 -Lösung einen Niederschlag. Es wurden etwa $\frac{2}{3}$ der gelösten Substanz ausgefällt. Im Filtrat dieser Fällung war außer einer deutlichen Anreicherung des Thoriums keine Veränderung festzustellen.

¹⁾ S.E. Q. ASHLEY u. W. M. MURRAY, Ind. Engng. Chem. anal. Edit. 10 (1938), 367.

Im folgenden seien noch kurz einige gelegentliche Beobachtungen mitgeteilt:

3. Scandiumoxychinolat beginnt ebenso wie das entsprechende Ce^{III} -Salz¹⁾ aus schwach essigsaurer Lösung auszufallen; die Fällung wird erst beim Neutralisieren vollständig.

4. Kaliumcyanoferrat(II) erzeugt in sehr schwach saurer Scandiumsalzlösung eine schleimige Fällung²⁾, die erst beim Neutralisieren vollständig wird.

5. Mit Kaliumrhodanatochromat(III), $\text{K}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6$ ergaben die Lösungen von Scandiumchlorid bzw. eines Yttererdchloridgemisches weder in 0,5n- HNO_3 noch in 2n-Essigsäure eine Fällung, wie man für die Yttererden vielleicht in Analogie zum Wismut³⁾ wegen der Ähnlichkeit der Ionenradien hätte erwarten können.

6. Scandium gibt bei Gegenwart von überschüssigem Phosphat mit Ammoniak einen Niederschlag, der nach dem Verglühen schwerer ist, als man für ScPO_4 berechnet; es fallen also wohl z. T. saure Phosphate aus.

VII. Übersicht über die Trennungsreaktionen des Scandiums

In Tabelle 14, S. 192 ist nach unseren Versuchen und nach Literaturangaben eine Übersicht über die Wirksamkeit der wichtigsten Trennungsreaktionen des Scandiums gegeben, und zwar in folgender Reihenfolge: Gruppenfällungen (Nr. 1—3); Fällungsreaktionen zur Entfernung der Yttererden (4—7); verschiedene Trennungen von Zr, Hf, Th, Fe (8—13); Verflüchtungsverfahren (14, 15); Ausäthern der Rhodanide (16). Bei dieser tabellarischen Zusammenstellung müssen die Ergebnisse etwas schematisiert werden; so kann z. B. verschiedenes Verhalten bei verschiedenen Mengenverhältnissen der zu trennenden Partner nicht berücksichtigt werden. Bezüglich Einzelheiten muß deshalb auf die voraufgegangenen Ausführungen und die summarische Besprechung im vorliegenden Kapitel verwiesen werden. Dabei behandeln wir im folgenden zunächst vergleichend für alle Reaktionen die Scandiumverluste und dann die erreichbaren Trennungseffekte. Zum Schluß folgt eine kurze Beurteilung der einzelnen Reaktionen.

Unter Scandiumverlusten (Spalte 4 der Tabelle 14) verstehen wir die Scandiummenge, die bei einmaliger Anwendung der betreffenden Trennungsoperation bei den abgetrennten Verunreinigungen verbleibt. Ihre Kennzeichnung kann bei den verschiedenartigen Reaktionen nicht in gleicher Weise erfolgen. Bei den Trennungen, bei denen das Scandium ausgefällt wird, haben wir, soweit Zahlenangaben

¹⁾ TH. J. PIRTEA, Chem. Zbl. 1940, I, 3151.

²⁾ Über das Verhalten der Cyanoferrate der Cerit- und Yttererden vgl. W. PRANDTL u. S. MOHR, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 243; 237 (1938), 160.

³⁾ C. MAHR, Z. anorg. allg. Chem. 208 (1932), 313.

vorliegen, die Löslichkeit der betreffenden Scandiumverbindung angegeben. Bei einer bestimmten Löslichkeit ist aber der tatsächlich eintretende Verlust noch um so größer, je größer das erforderliche Fällungsvolumen ist; dieses wiederum hängt erstens von der Eigenart der Reaktion ab (bei der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Fällung muß es z. B. größer gewählt werden als bei der Na_2CO_3 -Fällung; die praktisch eintretenden Verluste sind deshalb bei letzterer kleiner) und zweitens vom Scandiumgehalt des Rohmaterials (je mehr Verunreinigungen es enthält, um so größer muß das Fällungsvolumen gewählt werden und um so größer sind die Verluste). — In allen anderen Fällen (Fällung der Begleiter des Scandiums, Verflüchtigungs- und Verteilungsverfahren) gelten die Angaben der Spalte 4 für die Reinigung eines Sc-reichen, etwa $> 50\%$ igen Ausgangsmaterials, welche Aufgabe wir uns ja vornehmlich zum Ziele gesetzt hatten. Bei Fällung der Begleiter erfolgen Scandiumverluste durch Mitreißen des Scandiums, bei den Verflüchtigungsreaktionen bleibt aus verschiedenen Gründen (S. 166 und 169) ein Teil des Scandiums im Sublimationsrückstand. Auch in diesen beiden Fällen steigen die verlorenen Anteile des Scandiums mit abnehmendem Sc-Gehalt des Ausgangsmaterials. — Bei allen bisher besprochenen Trennungen lassen sich auftretende Scandiumverluste durch eine Wiederholung der betreffenden Operation nicht oder nur wenig verringern. Grundsätzlich anders liegen die Verhältnisse nur bei der Trennung durch Verteilung. Der beim Ausäthern der Rhodanide an sich vorhandene Sc-Verlust kann nämlich durch Erhöhung des Volumenverhältnisses von Äther zu Wasser oder wirksamer durch Wiederholung des Ausäthens beliebig verringert werden.

Für das von uns nicht ausführlich behandelte Problem der möglichst verlustarmen Verarbeitung Sc-armer Rohstoffe kommen von den Trennungen der Tabelle 14 nur diejenigen in Frage, bei denen die Scandiumverluste an sich gering sind (Nr. 1, 8, 11—13) oder durch Wiederholung klein gemacht werden können (Nr. 16)¹⁾. Davon sind die Verfahren 11—13 als spezielle Trennungen von je nur 1—2 Elementen und die Fällung mit NH_3 als Gruppenfällung von untergeordneter Bedeutung im vorliegenden Zusammenhang, so daß nur die Tartratfällung und das Ausäthern des Rhodanids verbleiben. Zwar müssen auch diese noch auf ihre Wirksamkeit bei Sc-armen

¹⁾ Zwar sind für die fragliche Aufgabe bisher bevorzugt die anderen Verfahren der Tabelle 14 benutzt worden, aber zweifellos mit erheblichen, damals oft nicht beachteten Scandiumverlusten.

Materialien geprüft werden; doch sind dabei gerade für eine Verteilungsreaktion kaum Störungen zu befürchten, so daß also auch für diesen Sonderfall das Ausäthern der Rhodanide als das aussichtsreichste Verfahren zu bezeichnen ist.

Wie schwierig die Trennung des Scandiums besonders von den Yttererden, Zr, Hf, Th, Al und Fe ist, läßt die Tabelle 14 daran erkennen, daß man sich bisher mit zum Teil unbequemen und unvollständigen, fast durchweg für das Scandium verlustreichen und nur einzelne jener Elemente abtrennenden Reaktionen begnügen mußte. Die große Ähnlichkeit innerhalb der genannten dreiwertigen Elemente ist bekanntlich auf die nahe beieinander liegenden Ionenradien zurückzuführen:

Ionenradien in Å			
Al ³⁺	0,57		
Sc ³⁺	0,83	Fe ³⁺	0,67
Y ³⁺	1,06		
La ³⁺ ...Cp ³⁺	1,22...0,99		

Dementsprechend sind die chemischen Unterschiede zwischen Cp und Sc zwar größer als die zwischen benachbarten Lanthaniden (Differenz der Ionenradien im Mittel 0,015 Å), aber doch noch recht gering, und nicht viel größer sind die Differenzen zwischen Sc und Al. Diese Verhältnisse kommen in Tabelle 14 deutlich zum Ausdruck: So begleitet das Scandium die Yttererden bei den Reaktionen mit Oxalsäure, Flußsäure, Tartrat, Natriumcarbonat, Kaliumjodat (und ferner mit Natronlauge); die Verwandtschaft mit Al finden wir bei den Umsetzungen mit Thiosulfat, Alizarinsulfosäure, Acetylaceton und beim Ausäthern der Rhodanide. Dabei leitet das Sc oft vom Al zum Cp über, z. B. mit der mittleren Löslichkeit des Oxalats und wahrscheinlich auch der des Hydroxyds in Natronlauge. Seltener sind Fälle, bei denen sich das Sc nicht zwischen Al und Cp einordnet; so ist z. B. das Kaliumscandiumsulfat schwerer löslich als die entsprechenden Al- und Cp-Verbindungen, und das Scandium ist als Rhodanid leichter ausätherbar als die beiden anderen Elemente. — Das Scandium zeigt aber auch zu den vierwertigen Elementen ausgeprägte Beziehungen, die das Scandium bei manchen Reaktionen sogar enger mit Zr¹⁾, Hf, Th als mit den Yttererden verknüpft (Nr. 4, 6, 7 und 14 der Tabelle 14). Dabei handelt es sich um eine der vielen Schrägbeziehungen im

¹⁾ Die Ähnlichkeit mit dem Zirkon kommt auch in der Komplexbildung mit Sulfationen zum Ausdruck; vgl. S. 154, Anm. 4 und S. 155, Anm. 2 sowie S. 179.

Tabelle 14. Vergleich der Trennungsreaktionen des Scandiums

Es bedeuten: + = das betreffende Element begleitet das Scandium weitgehend oder vollständig. — = praktisch vollständige Trennung. (—) = keine vollständige Abtrennung. * = nach Literaturangaben; alle nicht mit diesem Zeichen versehenen Angaben sind der vorliegenden Abhandlung entnommen.

Verfahren	Verhalten des Scandiums	Scandium- verluste ¹⁾	Verhalten von							
			Cerit- erden (III)	Ytter- erden	Zr, Hf	Th	Al	Fe ^{III}	Mn	anderen Elementen
1 Fällung mit NH ₃	fällt	0*	+	+	+	+	+	+	(-)*	
2 Fällung mit Oxalsäure	"	erheblich ⁹⁾	+	+	(+)	+	+	+	(-)*	
3 Fällung mit HF bzw. Na ₂ SiF ₆	"	merklich*	+	+	-	+	+	+	-	
4 Fällung mit Na ₂ S ₂ O ₃ aus schwach saurer Lösung	"	~0,4 g Sc ₂ O ₃ /l	-	- ⁴⁾	+	+	+	+	- ¹⁰⁾	
5 Fällung durch Sättigung an K ₂ SO ₄	"	~1,5 g*Sc ₂ O ₃ /l	+	(-)						
6 Behandlung mit überschüssiger NH ₄ F-Lösung	bleibt gelöst	sehr groß	-	-	+	(-)			+	
7 Fällung m. Na-Alizarinsulfonat	fällt	nicht best.	-	(-)	+	+	+			
8 Fällung m. NH ₄ -Tartrat u. NH ₃	"	0,0005 g Sc ₂ O ₃ /l	-	+	+	- ²⁾	- ²⁾	-	- ²⁾	
9 Fällung aus siedender Na ₂ CO ₃ - Lösung	"	~0,4 g Sc ₂ O ₃ /l	+	~	~	(-)	(-)			
10 Fällung m. K-Jodat aus HNO ₃	bleibt gelöst	klein	+	+	(-)*	(-)*				
11 Fällung mit Na ₂ HAsO ₄	"	"	+	+	(-)	+	+	+	+	
12 Fällung mit Phenylarsinsäure	"	0	+	+	-	+	+	+	+	
13 Ausäthern von Eisenchlorid ⁶⁾	bleibt in Wasserschicht		+	+	+	+	+	+	+	
14 fraktion. Kondensation der Chloride	geht in die Mittelfraktion	merklich	-	-	-	(-)	(-)	-	(-) ³⁾	Alkalien, Be, Me Erd- alk. u. Ti: - ³⁾
15 Sublimat. d. Acetylacetonate	sublimiert	~30'/%	- ⁴⁾	- ⁴⁾	-	-	-	+	- ⁴⁾	Alk.-*, Mg+, Ca- ⁴⁾ Ti-, U(-).
16 Ausäthern der Rhodanide	geht in die Ätherschicht	~5 ⁰ / ₀ ^{5,6)}	-	-	- ⁷⁾	-	-	Fe ^{III} + Fe ^{II} (-)	-	Be+, Mg-, Ca-, In+, Ti- ⁷⁾ , U(-).

¹⁾ Vgl. zu dieser Spalte den Text S. 189f. — ²⁾ Abtrennung von < 1% dieser Elemente vom Scandium erfolgt nur noch schwierig. — ³⁾ Aus der Lage der Siedepunkte erschlossen, nicht durch Experiment belegt. — ⁴⁾ Abtrennung sehr weitgehend, aber nicht ganz vollständig. — ⁵⁾ Bei einmaligem Ausschütteln mit einem der Wasserschlacht gleichen Äthervolumen; durch mehrmaliges Ausschütteln beliebig zu verkleinern. — ⁶⁾ Bei der Abtrennung von Ti, Zr oder Hf größer; vgl. S. 183f. und Tab. 13, vgl. aber den Text S. 186f. — ⁷⁾ Vollständige Abtrennung nur bei $\text{pH} \sim 4-5$ (S. 183f.) oder fraktionierter Verteilung nach S. 186f. — ⁸⁾ Angaben für die Elemente außer Sc nach unveröffentlichten Untersuchungen aus dem hiesigen Laboratorium. — ⁹⁾ > 0,06 g $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{l}$, vgl. S. 153f. — ¹⁰⁾ Fe^{III} wird durch das Thiosulfat zu Fe^{II} reduziert.

Periodischen System (vgl. auch Ca/La, Ti/Nb + Ta), bei denen die Wirkung der höheren Ladung eines Ions durch eine Vergrößerung seines Radius wieder kompensiert wird.

Unerwartet ist hingegen die schwere Entfernbareit von Manganresten^{1, 2)}, die noch in kleinsten Mengen, wie wir bestätigen konnten, Scandiumhydroxyd und -oxyd rosa färben¹⁾. Bei einzelnen Reaktionen mögen zur dreiwertigen Stufe oxydierte Anteile des Mangans dem Scandium folgen, in anderen Fällen handelt es sich aber sicher um die zweiwertige Form, z. B. bei der Oxalatfällung¹⁾ und der Sublimation der Chloride (vgl. Tabelle 5, S. 165). So wird auch beim Ausäthern der Rhodanide das Scandium vom Mangan sicher in seiner zweiwertigen Form, allerdings nur in sehr kleinen Mengen, begleitet; aber das Mangan übertrifft in dieser Hinsicht bemerkenswerterweise das Magnesium und sogar die nächsten Verwandten des Scandiums, die Yttererden und das Thorium.

Im folgenden seien nun an Hand der Tabelle 14 die einzelnen Trennungsreaktionen kurz kritisch besprochen.

1. Ammoniak fällt das Scandium vollständig, trennt aber nur wenige Elemente ab. Die Fällung wird nicht beeinträchtigt durch Natriumthiosulfat, Ammoniumrhodanid und Oxydationsprodukte von Äther, sie kann aber unvollständig bleiben bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat, von Ammoniumoxalat oder -fluorid oder Acetylaceton. In Anwesenheit genügender Mengen Tartrat fällt Ammoniak quantitativ Ammoniumscandiumtartrat (vgl. unter Ziffer 8).

2. Die Fällungen mit Oxalsäure und Flußsäure sind typische Gruppenfällungen für die seltenen Erden von fast gleichem Umfang. Die Löslichkeit des Scandiumoxalats ist aber so groß und die durch seine Fällung bewirkte Trennung von Zirkon und anderen Elementen ist so unvollkommen, daß diese bei den übrigen seltenen Erden wichtige Reaktion für das Scandium wenig Bedeutung besitzt.

3. Während Scandium das leichtest lösliche Oxalat unter den seltenen Erden bildet, ist sein Fluorid das schwerst lösliche der Reihe. Doch kann diese günstige Eigenschaft meist nicht ausgenutzt werden, weil Scandiumfluorid leichter als die anderen seltenen Erdfluoride durch überschüssige Flußsäure oder Fluoride gelöst wird. Da bei der

¹⁾ J. STERBA-BÖHM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20 (1914), 292.

²⁾ R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 60 (1908), 142.

Fällung^{1, 2, 3)} mit Flußsäure aber nach NOYES und BRAY¹⁾ bessere Trennungseffekte erzielbar sind als bei derjenigen mit Oxalsäure, ziehen diese Autoren die erstere für analytische Zwecke vor. Wir haben diese Reaktion sowie die ihr praktisch gleichwertige mit Natriumfluorosilikat²⁾ aber aus folgenden Gründen nicht untersucht: a) Der Niederschlag ist schleimig und bei größeren Mengen schwierig zu filtrieren und auszuwaschen. b) Wegen der erwähnten Löslichkeit von ScF_3 in HF und Fluoridlösungen ist praktisch stets mit Scandiumverlusten zu rechnen. c) Das Arbeiten mit Flußsäure in präparativem Maßstabe wird schwierig oder unmöglich, wenn man nicht Verunreinigungen durch Gefäßmaterialien (und durch Kieselsäure bei Verwendung von Na_2SiF_6) in Kauf nehmen will. d) Die weitere Verarbeitung des abgeschiedenen ScF_3 bereitet Schwierigkeiten, weil es durch konz. Schwefelsäure kaum vollständig zersetzbar ist.

4. Die Thiosulfatfällung aus schwach saurer Lösung ergibt einen vorzüglich filtrierbaren Niederschlag, trennt die Yttererden fast vollständig ab, führt aber zu erheblichen Scandiumverlusten. Diese kann man durch Arbeiten in neutraler Lösung zwar stark herabdrücken, doch ist dann die Trennung schlechter und der Niederschlag schleimig und schlecht filtrierbar.

5. Die Fällung als Kaliumscandiumsulfat, die früher zur Trennung von den Yttererden benutzt wurde, trennt unzureichend und scheidet das Scandium unvollständig ab.

6. Die Fällung mit überschüssigem Ammoniumfluorid hat gegenüber anderen älteren Verfahren den Vorteil, gleichzeitig die Lanthaniden und das Thorium zu fällen und vom Scandium abzutrennen. Aber einerseits hält der schleimige Niederschlag jener Elemente große Mengen Scandium fest, und andererseits gelang es uns auch unter extremen Bedingungen nicht, das Scandium völlig vom Thorium zu befreien. Dazu kommen die bereits erwähnten Unannehmlichkeiten beim Arbeiten mit Fluoriden, so daß auch dieses Verfahren als unbefriedigend bezeichnet werden muß.

¹⁾ A. A. NOYES u. W. C. BRAY, A System of qualitative Analysis. New York 1927, besonders S. 195 und 437ff.

²⁾ Literatur vgl. GMELIN's Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. VI, 2, S. 681 und J. STERBA-BÖHM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20 (1914), 290.

³⁾ Aus stark salzsaurer Lösung fällen HF oder Na_2SiF_6 bevorzugt die schwerst löslichen Fluoride, nämlich die von Sc und Th. Die Trennung von den Lanthaniden ist aber sehr unvollkommen und die Löslichkeit des ScF_3 steigt, wie nach Versuchen von A. A. NOYES u. W. C. BRAY (vgl. Anm. ¹⁾), S. 438) zu schließen ist, bei hoher Salzsäurekonzentration an.

7. Die Fällung des Scandiums mit alizarinsulfosaurem Natrium aus essigsaurer Lösung ist nur bei kleinen Scandiummengen anwendbar und trennt unvollkommen.

8. Die praktisch vollständige, sehr gut filtrierbare Fällung als Ammoniumscandiumtartrat gestattet eine wirksame Abtrennung von größeren Beimengungen vieler drei- und vierwertiger Elemente außer den Yttererden. Doch begleiten die letzten Zehntelprozente jener Elemente das Scandium hartnäckig. Immerhin gehört diese Trennung zu den besten unter den älteren Verfahren.

9. Die Fällung als Natriumscandiumcarbonat führt bei erheblichen Scandiumverlusten zu keiner vollständigen Abtrennung des Thoriums; die Mehrzahl der anderen natürlichen Begleiter des Scandiums folgen diesem in den Niederschlag, und die Durchführung des Verfahrens ist mit verschiedenen Unbequemlichkeiten verknüpft.

10. Die Fällung von Thoriumjodat¹⁾, die zur Trennung des Thoriums vom Yttrium und den Lanthaniden gute Dienste leistet, haben wir nicht untersucht, weil die Löslichkeiten von Scandium- und Thoriumjodat zu nahe beieinander liegen²⁾, um eine einwandfreie Trennung zu ermöglichen³⁾.

11. und 12. Zirkon (und Hafnium) lassen sich fast vollständig durch Fällung mit Dinatriumarsenat, besser und für quantitative Zwecke empfehlenswert mit Phenylarsinsäure aus saurer Lösung vom Scandium abtrennen. Die entsprechende Fällung mit Phosphorsäure ist dagegen mit verschiedenen Nachteilen verknüpft.

13. Beim Ausäthern von Eisenchlorid nach ROTHE (vgl. S. 188) bleibt das Scandium in der Wasserschicht. Es ist dies das wirksamste und sicherste Verfahren zur vollständigen Befreiung des Scandiums von Eisen.

¹⁾ R. J. MEYER u. M. SPETER, Chemiker-Ztg. **34** (1910), 306. — R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. **71** (1911), 65.

²⁾ Vgl. R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. **86** (1914), 264 und 266. — A. WASSJUCHNOW, Beiträge zur Kenntnis der Komplexbildung und Löslichkeit von Verbindungen der seltenen Erden. Diss. Berlin 1912. — A. A. NOYES u. W. C. BRAY, A System of qualitative Analysis. New York 1927, S. 212 und 449. — Die Untersuchung von L. E. KAUFMANN, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.] **9** (1936), 918; Chem. Zbl. **1937**, II, 2563, bietet keine neuen Gesichtspunkte zur Sc/Th-Trennung.

³⁾ R. J. MEYER selber zieht später die Trennung mit Ammoniumtartrat vor; vgl. R. J. MEYER u. O. HAUSER, Die Analyse der seltenen Erden. Stuttgart 1912, S. 251f.

14. Die fraktionierte Kondensation der Chloride erlaubt fast alle nahe verwandten Elemente mit großer Schärfe vom Scandium abzutrennen; sie übertrifft in dieser Hinsicht alle anderen Trennungsvorgänge. Allerdings bleiben bei der Chlorierung des oxydischen Ausgangsmaterials merkliche Scandiummengen im Rückstand, und der apparative Aufwand ist so groß im Vergleich mit den anderen Trennungsvorgängen, daß man nur in Sonderfällen auf diese Methode zurückgreifen wird.

15. Einfacher in der Ausführung, aber doch auch noch verhältnismäßig umständlich ist die Trennung durch Sublimation der Acetylacetone, die ebenfalls eine besonders große Zahl von sonst schwierigen Trennungen befriedigend auszuführen gestattet. Da die Scandiumausbeute unvollständig¹⁾ und das Acetylaceton ziemlich kostspielig ist, kommt das Verfahren nur für die Reinigung kleinerer Mengen schon scandiumreicher Präparate in Frage; es leistet dann aber sehr gute Dienste.

16. Mit dem Ausäthern der Rhodanide wurde ein neues Trennungsvorgang für das Scandium entwickelt, das eine größere Zahl von Elementen gleichzeitig abzutrennen gestattet als jede der Fällungsreaktionen und in der Ausführung einfacher ist als sämtliche bekannten Methoden. Bemerkenswert ist, daß alle nahen Verwandten des Scandiums mit einer Trennschärfe entfernt werden, die von anderen Verfahren nur in einzelnen Fällen erreicht wird und sich dann — abgesehen von den umständlichen Verflüchtigungsvorgängen — nur auf die Abtrennung weniger Elemente erstreckt. Vorteilhaft ist ferner, daß keine glühbeständigen Reagenzien eingeführt werden und die getrennten Produkte leicht weiter zu verarbeiten sind. Zwar wird bei einmaligem Ausäthern der Rhodanide nicht das gesamte Scandium in reiner Form gewonnen, doch beeinträchtigt dieser Umstand im Gegensatz zu den entsprechenden Verhältnissen bei allen anderen Reaktionen den Wert der neuen Trennung nicht; denn hier kann die Scandiumausbeute durch wiederholtes Ausschütteln der wäßrigen Phase mit Äther ohne wesentliche Mehrarbeit vollständig gemacht werden.

Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft haben wir für materielle Zuwendungen, Herrn Dr. H. SEEMANN, Freiburg i. B., für Beratung und Unterstützung beim Betrieb des Röntgenspektrographen vielmals zu danken.

¹⁾ Vgl. S. 169.

Zusammenfassung

Die wichtigsten bekannten Reaktionen zur Trennung des Scandiums von den ihm verwandten Elementen wurden einer experimentellen Kritik unter röntgenspektralanalytischer Kontrolle unterworfen und fast durchweg als unbefriedigend erkannt. Die bisher kaum verwandten bzw. nicht näher untersuchten Trennungen durch Verflüchtigung der Chloride und der Acetylacetonate erwiesen sich zwar als sehr wirksame Scheidungen, sind aber umständlich. Dagegen ließ sich unsere Beobachtung, daß Scandium aus wäßriger Ammoniumrhodanidlösung weitgehend mit Äther ausschüttelbar ist, zu einem neuen, den anderen Reaktionen in jeder Hinsicht überlegenen Trennungsverfahren entwickeln.

Eine Übersicht über die Ergebnisse vermitteln Tabelle 14 S. 192 und Kapitel VII, S. 189 ff.

Freiburg i. Br., *Anorganische Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1941.

Zur Kenntnis der Dihalogenide des Titans und Vanadins

Von WILHELM KLEMM und LUDWIG GRIMM

Mit 4 Abbildungen im Text

Von den Dihalogeniden der Übergangselemente Scandium bis Kupfer sind die der zweiten Hälfte, d. h. vom Mangan bis Kupfer, bereits in vielfältiger Weise untersucht worden. Man ist hier über Schmelzpunkte, Raumbeanspruchung, Gitterstrukturen und magnetisches Verhalten gut unterrichtet. Lückenhafter sind schon die Kenntnisse über die Chrom-Dihalogenide, noch schlechter ist man über die Vanadin-Dihalogenide unterrichtet, von denen VJ_2 überhaupt erst in neuester Zeit dargestellt worden ist¹⁾. Fast völlig fehlen Angaben über die Titan-Dihalogenide. Überhaupt noch nicht dargestellt sind Scandium-Dihalogenide, deren Existenz ebenfalls wahrscheinlich ist und die jetzt, nachdem von W. FISCHER²⁾ Scandiummetall dargestellt worden ist, ohne Schwierigkeiten durch Reduktion der Trihalogenide mit Metall gewinnbar sein sollten.

Für systematische Betrachtungen über die Verbindungen der Übergangselemente ist das Fehlen von Daten über die gesamte Reihe sehr störend. Wir haben uns daher bemüht, diese Lücke durch Untersuchungen über die Titan- und Vanadin-Dihalogenide auszufüllen, wobei wir vor allem Kenntnisse über die Raumbeanspruchung, die Gitterstrukturen und das magnetische Verhalten anstrebten. Die von uns erhaltenen Ergebnisse sind in dieser und der folgenden Mitteilung enthalten. Sie sind durchaus noch nicht vollständig; äußere Gründe verhinderten es, die Untersuchung so weit zu führen, wie wir es ursprünglich geplant hatten. Immerhin dürften die von uns erhaltenen Ergebnisse für eine erste Übersicht ausreichen.

¹⁾ A. MORETTE, Compt. rend. 207 (1938), 1218; vgl. auch F. KÖRÖSY, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939), 838.

²⁾ Vgl. W. FISCHER, K. BRÜNGER u. H. GRIENEISEN, Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937), 54.

I. Die Darstellung der Präparate

a) Titanhalogenide

Dihalogenide des Titans sind bereits von verschiedenen Autoren¹⁾ dargestellt worden. Die meisten Methoden liefern keine reinen Präparate und sehr geringe Ausbeuten. Wesentlich erleichtert ist die Darstellung der niederen Titanhalogenide durch die Möglichkeit, Titanmetall zur Reduktion zu benutzen. Wir verdanken eine ausreichende Menge dieses Metalls, das von Herrn KROLL, Luxemburg, dargestellt worden ist, der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. W. BILTZ, Hannover. Wir reinigten das Material von oberflächlichen Verunreinigungen durch Abätzen mit Flußsäure. Die Darstellung der einzelnen Halogenide erfolgte dann folgendermaßen:

Titan(II)-chlorid. In ein starkwandiges Quarzrohr wurde unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln eine bestimmte Menge (2–3 g) Titan-tetrachlorid eingewogen und dann die berechnete Menge von Titanspänen zugefügt. Das Gemisch wurde mit Kohlensäure-Alkohol gekühlt, mit der Ölpumpe evakuiert und zugeschmolzen. Das so erhaltene Rohr von 12–15 cm Länge wurde dann so in einen elektrisch geheizten Röhrenofen in leicht schräger Stellung gelegt, daß das Titanmetall in das Innere des Ofens zu liegen kam, während das TiCl_4 sich in dem außerhalb des Rohrendes befindlichen Rohrstück ansammelte. Die Temperatur des Ofens wurde zunächst so einreguliert, daß das Ende mit dem Titanmetall auf eine Temperatur von 800–900° kam. Nach einiger Übung gelang es, dieses Erwärmen durchzuführen, ohne daß das Röhrchen platzte. In einer etwa 24 Stunden dauernden Reaktion bildete sich zunächst ein Gemisch einer schwarzen und einer roten Substanz (offensichtlich TiCl_2 und TiCl_3). Als unumgesetztes TiCl_4 nicht mehr zu erkennen war, wurde das Reaktionsrohr tiefer in den Ofen geschoben, wobei die roten Anteile allmählich verschwanden. Zur völligen Homogenisierung temperte man dann noch 4–5 Tage bei 600–700°. Das erhaltene Produkt sah schwarz aus und ließ sich durch Klopfen leicht von der Wand lösen.

Nach dem Zerschneiden des Röhrchens wurde das schwarze Pulver in eine geeignete Umfüllapparatur geschüttet, dort noch einmal im Vakuum etwa $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde bis 200° erhitzt, um während des Umfüllens etwa angezogene Feuchtigkeit zu beseitigen, dann unter Argon in Markröhrchen für die Röntgenuntersuchung, Röhrchen für die magnetische Messung und Vorratsgefäße gefüllt. Bei der Synthese bestand die Gefahr, daß eine Reaktion mit dem Gefäßmaterial stattfand; dies war jedoch offensichtlich nur in ganz geringem Umfange der Fall. Einmal konnte man beim Zerschneiden des Röhrchens kein Gas wahrnehmen; zwar hatte sich an der Röhrchenwand an den am Anfang hocheerhitzten Stellen eine festsitzende schwarze Haut gebildet, ihre Menge war jedoch im Verhältnis zu der der Substanz sehr gering.

¹⁾ Eine Literaturübersicht gibt J. D. FAST, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 58 (1939), 178.

Titan(II)-bromid und Titan(II)-jodid. Die Synthese erfolgte in ganz entsprechender Weise. Nur ging man nicht von den Tetrahalogeniden, sondern von den entsprechenden Halogenen selbst aus. Dabei mußte das Brom nach der Einwaage vor dem Zugeben der Titanspäne mit Kohlensäure-Alkohol gekühlt werden, da flüssiges Brom und Titan schon bei Zimmertemperatur unter Feuererscheinung reagieren. Diese Umsetzung trat auch im abgeschmolzenen Röhrchen ein, sobald das Brom zu schmelzen begann. Die Röhrchen hielten jedoch den entstehenden Druck in allen Fällen aus. Beim Jod¹⁾ dagegen tritt die Umsetzung zum Tetrajodid erst beim leichten Erwärmen ein. Die Weiterbehandlung war in beiden Fällen die gleiche wie beim Chlorid. Der Angriff auf die Röhrchenwand war beim Bromid noch geringer als beim Chlorid. Beim Jodid war überhaupt kein Angriff festzustellen.

b) Vanadinhalogenide

Für die Darstellung von Vanadin(II)-chlorid und Vanadin(II)-bromid lagen ältere Vorschriften vor, über die bei einer früheren Untersuchung im hiesigen Institut bereits Erfahrungen gesammelt worden waren²⁾. Vanadin(II)-jodid wurde aus Vanadinmetall und Jod in entsprechender Weise synthetisiert, wie es bei den Titan(II)-halogeniden beschrieben ist.

Dabei wurde das endgültige Tempern zwischen 160 und 170° durchgeführt, da nach Morette³⁾ oberhalb 180° eine Disproportionierung in Metall und Trijodid eintreten soll. Ein Angriff auf das Quarzrohr wurde dabei nicht beobachtet. Das violett-schwarze Pulver bestand aus schön durchgebildeten blättchenförmigen Kristallen. Das für diese Versuche verwendete Vanadin, das von der Vanadium-Corporation in Amerika hergestellt ist, verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. W. A. Roth, Freiburg i. Br. Die Analyse ergab einen Metallgehalt von durchschnittlich 99,1%.

c) Chrom(II)-halogenide

Für Vergleichszwecke benötigten wir auch die Chromdihalogenide. Diese wurden entweder durch Reduktion der Trihalogenide durch Wasserstoff (CrCl_2 und CrBr_2) oder durch direkte Synthese (CrJ_2) hergestellt.

d) Reinheit der Präparate

Die Zusammensetzung der Titandihalogenide sowie der Jodide von Vanadin und Chrom ergab sich aus der Synthese. Beim TiCl_2 und TiBr_2 sind geringe Verunreinigungen nicht ganz ausgeschlossen,

¹⁾ Über das Verhalten von Titan zu Jod und über die Existenzgebiete der verschiedenen Titanjodide liegt bereits eine ausführliche Untersuchung von J. D. FAST, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 58 (1939), 174 vor.

²⁾ Vgl. W. KLEMM u. W. HOSCHECK, *Z. anorg. allg. Chem.* 226 (1936), 361.

³⁾ A. MORETTE, *Compt. rend.* 207 (1938), 1218.

da hier, wie beschrieben, eine geringe Reaktion mit dem Gefäßmaterial stattfand. Innerhalb der hier angestrebten Meßgenauigkeit dürften jedoch diese Verunreinigungen ohne Bedeutung sein. Von den Dichloriden und Dibromiden von Vanadin und Chrom wurden Halogenbestimmungen durchgeführt, die innerhalb von 0,1—0,2% mit dem theoretischen Wert übereinstimmten.

II. Die Strukturen von TiJ_2 , VJ_2 und VBr_2

Von allen Präparaten wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen mit CuK_α -Strahlung gemacht. Um brauchbare Diagramme zu erhalten, waren trotz des kleinen Kameradurchmessers (57,3 mm) im allgemeinen recht lange Belichtungszeiten (10—12 Stunden) erforderlich. Dabei erwies sich die Anwendung von Al-Folie als notwendig, um die Untergrundschwärzung herabzudrücken. Sehr schlechte Diagramme erhielt man von den Chromhalogeniden; hier wird es noch besonderer Versuche bedürfen, um Bedingungen zu ermitteln, die zur Erzielung gut vermeßbarer und intensiver Diagramme notwendig sind. Die Verwendung von Chromstrahlung brachte jedenfalls keinen Vorteil.

Nach den bei verwandten Stoffen vorliegenden Ergebnissen war es wahrscheinlich, daß ein Teil der untersuchten Dihalogenide im Cadmiumjodid-Typ (C 6) kristallisiert. In der Tat fand man diesen Typ bei VBr_2 , VJ_2 und TiJ_2 . Dabei ist allerdings zu bemerken, daß TiJ_2 dimorph zu sein scheint. Während ein Präparat (II) ein Röntgendiagramm zeigte, dessen Auswertung den CdJ_2 -Typ ergab, wies Präparat (I) ein davon deutlich verschiedenes Diagramm auf. Auch im magnetischen Verhalten unterschieden sich die beiden Präparate deutlich, wie später (vgl. die folgende Abh., S. 210) zu besprechen sein wird.

Die von TiJ_2 , VJ_2 und VBr_2 erhaltenen Röntgendiagramme zeigen die Tabellen 1—3. Man ersieht daraus, daß eine hexagonale Indizierung sich überall zwanglos durchführen ließ¹⁾ und daß die Intensitäten im großen und ganzen den Verlauf zeigen, der sich unter Annahme von CdJ_2 -Struktur berechnet²⁾. Diejenigen Linien, deren Intensität nach der Berechnung sehr gering ist und die dementsprechend nicht beobachtet wurden, sind in die Tabelle nicht aufgenommen worden.

Allerdings ist nicht zu verkennen, daß insbesondere bei den Jodiden die Übereinstimmung der Intensitäten an einzelnen Stellen zu wünschen übrig

¹⁾ Nicht indizierbar war beim TiJ_2 eine *ms*-Linie mit $\sin^2 \vartheta = 0,7347$ (in Abb. 1 (S. 205) mit \times bezeichnet!).

²⁾ Für die Absorption wurde nach RUSTERHOLZ korrigiert.

Tabelle 1

Titan(II)-jodid; II

 $a = 4,11_0$; $c = 6,82_0 \text{ \AA}$; $c/a = 1,65_0$

hkl	$\sin^2 \vartheta$		Intensität		
	gef.	ber.	gef.	ber.	korr. für Richteffekt
002	0,0502	0,0509	mst	0,7	1,4
011	597	596	mst	4,6	5,2
012	965	977	m	2,3	3,6
110	1403	1403	mst	3,0	3,0
103	1622	1614	stst	3,2	4,8
112	1908	1912	ms	2,5	3,2
021	} 2033	{ 1999	} stst	3,5	4,0
004		{ 2038			
022	2372	2380	s	1,4	1,7
014	2507	2506	s	0,4	0,8
023	3006	3017	mst	2,1	3,0
120	3257	3273	ss	0,3	0,2
121	} 3429	{ 3401	} stst	7,2	8,5
114		{ 3441			
015	3655	3652	st	1,9	3,6
122	3818	3782	s	2,0	2,1
030	4208	4208	ss	0,5	0,3
123	4399	4419	s	3,4	3,8
006	} 4572	{ 4585	} s	0,3	0,6
115		{ 4587			
016	} 5043	{ 5053	} stst	2,6	4,6
025		{ 5055			
220	5609	5611	s	1,5	0,8
116	} 5996	{ 5988	} mst	3,6	4,7
130		{ 6079			
131	} 6234	{ 6207	} st	7,2	7,2
007		{ 6241			
034		{ 6246			
026	} 6462	{ 6456	} st	5,1	8,0
125		{ 6457			
132	} 6677	{ 6588	} m	2,1	2,1
223		{ 6757			
133	7192	7225	m	4,9	5,4
041	} 7627	{ 7609	} m	7,6	8,1
224		{ 7649			
126	7868	7857	m	3,2	5,3
134	} 8147	{ 8117	} mst	2,0	3,4
008		{ 8151			

Tabelle 2
 Vanadin(II)-jodid
 $a = 4,00_0$; $c = 6,67_0 \text{ \AA}$; $c/a = 1,64_7$

$h k l$	$\sin^2 \vartheta$		Intensität		
	gef.	ber.	gef.	ber.	korr. für Richteffekt
0 0 2	0,0529	0,0533	st	0,7	1,4
0 1 1	622	627	st	5,3	6,0
0 1 2	1022	1027	m	2,3	3,7
1 1 0	1483	1482	ms	2,9	2,9
1 1 1	1616	1615	ss	0,1	0,1
0 1 3	1694	1691	stst	3,0	4,5
1 1 2	2011	2015	ms	2,5	3,1
0 2 1	} 2132 {	2108	} st {	3,4	3,9
0 0 4		2131			
0 2 2	2507	2508	s	1,3	1,5
0 1 4	2622	2625	s	0,3	0,6
0 2 3	3159	3173	m	2,3	3,3
1 2 0	3463	3456	s	0,3	0,2
1 2 1	} 3605 {	3589	} st {	7,0	8,4
1 1 4		3613			
0 1 5	3815	3823	mst	1,8	3,5
1 2 2	3985	3989	s	2,1	2,1
0 2 4	4097	4106	ss	0,3	0,4
0 3 0	4461	4443	s	0,5	0,5
1 2 3	4642	4654	mst	3,4	3,8
0 0 6	} 4817 {	4793	} ms {	0,3	0,6
1 1 5		4811			
0 3 2	4965	4976	s	1,6	1,5
0 1 6	} 5305 {	5287	} mst {	2,7	4,7
0 2 5		5304			
2 2 0	5920	5924	s	1,6	0,8
1 1 6	6260	6275	m	1,8	3,5
1 3 0	6412	6417	ss	0,2	0,2
0 0 7	} 6562 {	6524	} mst {	7,7	8,8
1 3 1		6550			
2 2 2		6551			
0 3 4	} 6792 {	6574	} mst {	5,5	8,6
0 2 6		6768			
1 2 5		6785			
1 3 2	} 7073 {	6950	} m {	3,4	3,1
2 2 3		7122			

läßt. Dies dürfte zwei Gründe haben: Einmal liegt, insbesondere bei den Jodiden, ein gewisser Richteffekt vor, wie er bei derartigen Stoffen schon des öfteren beobachtet worden ist: Die für das Diagramm maßgebenden äußersten Kriställchen sind nicht regellos gelagert, sondern sie haben sich weitgehend mit der Basisfläche in Richtung der Wand des Markröhrchens angeordnet. Wir haben versuchsweise einmal angenommen, daß 75% in dieser Weise ausgerichtet und 25% regellos gelagert sind. Es läßt sich dann die Korrektur für den Richteffekt leicht berechnen. Wie die Spalte Int._{korr.} zeigt, wird die Übereinstimmung zwischen Befund und Berechnung dadurch etwas verbessert. Es bleiben jedoch auch dann noch einige kleine Diskrepanzen;

Tabelle 3
Vanadin(II)-bromid
 $a = 3,76_8$; $c = 6,18_0 \text{ \AA}$; $c/a = 1,64_0$

$h k l$	$\sin^2 \vartheta$		Intensität	
	gef.	ber.	gef.	ber.
0 1 0	0,0564	0,0556	st	2,2
0 1 1	705	711	stst	2,0
0 1 2	1181	1176	st	1,0
1 1 0	1673	1669	st	1,3
1 0 3	1956	1952	m	1,2
1 1 2	2284	2289	ms	0,7
0 2 1	2380	2380	st	1,0
0 0 4	2485	2482	s	0,3
0 2 2	2847	2845	ms	0,6
0 2 3	3613	3621	ms	0,7
1 1 4	2149	2151	m	1,4
1 2 1	4046	4049	mst	1,4
0 1 5	4425	4433	s	0,6
1 2 2	4512	4514	m	0,9
0 3 0	5008	5007	ms	0,3
0 3 1	} 5287 {	5162	} m {	1,9
1 2 3		5290		
0 2 5	} 6125 {	6102	} m {	1,4
1 0 6		6140		
2 2 0	6677	6676	ms	0,8
1 3 1	} 7461 {	7387	} m {	4,1
0 3 4		7489		
1 2 5	} 7723 {	7771	} m {	3,1
0 2 6				
1 3 3	8627	8628	m	3,2
0 4 1	} 9096 {	9056	} m {	7,0
2 2 4		9158		

vielleicht ist hierfür eine Erklärung heranzuziehen, die BLUM¹⁾ gab, um zu erklären, daß bei Aufnahmen von MgJ_2 und CaJ_2 die Intensitäten bei verschiedenen Aufnahmen sehr starke Schwankungen aufwiesen: Es handelt sich um recht feuchtigkeitsempfindliche Präparate, bei denen sich eine geringe Zersetzung durch den an der Glasoberfläche der Markröhrchen vorhandenen Feuchtigkeitsfilm nicht ganz wird vermeiden lassen. Da namentlich die Jodide sehr stark absorbieren, dringt die Strahlung nur wenig tief in die Kristalle ein, so daß auch sehr geringe Veränderungen an der Oberfläche für die Intensitäten schon von Bedeutung sind.

Zusammenfassend können wir demnach sagen, daß die Annahme, daß VBr_2 , TiJ_2 und VJ_2 im CdJ_2 -Typ kristallisieren, als weitgehend gesichert anzusehen ist.

IV. Dichtemessungen

Für VBr_2 , TiJ_2 und VJ_2 ergeben sich die Dichten und Molekularvolumina aus den Röntgendaten. Für TiCl_2 , VCl_2 und TiBr_2

¹⁾ H. BLUM, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 298.

wurden die Dichten pyknometrisch gemessen. Man benutzte eine Petroleumfraktion von 200—240° als Sperrflüssigkeit und ging im einzelnen so vor, wie es im Hannoverschen Institut für anorganische Chemie üblich ist. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4
Dichten und Molekularvolumina

	Methode	d_4^{25}	Mol.-Vol.
TiCl ₃	pykn.	3,13	38,0
TiBr ₂	pykn.	4,31	48,2
TiJ ₂	röntg.	4,99	60,5
VCl ₂	pykn.	3,09	39,4
VBr ₂	röntg.	4,58	46,0
VJ ₂	röntg.	5,44	56,0

V. Die Röntgendiagramme der übrigen Verbindungen

Eine Übersicht über die erhaltenen DEBYE-Diagramme ergeben die Abb. 1—3. Für die Jodide (Abb. 1) zeigt die Darstellung noch einmal die Ähnlichkeit zwischen dem TiJ₂ (II) und dem VJ₂-Diagramm. Sie zeigt darüber hinaus, daß das Diagramm von TiJ₂ (I) deutlich von dem des TiJ₂ (II) verschieden ist. Für das CrJ₂, das ein ähnliches Molvolumen¹⁾ hat wie TiJ₂ (II), ist eine gewisse Ähnlichkeit mit dem TiJ₂-Diagramm

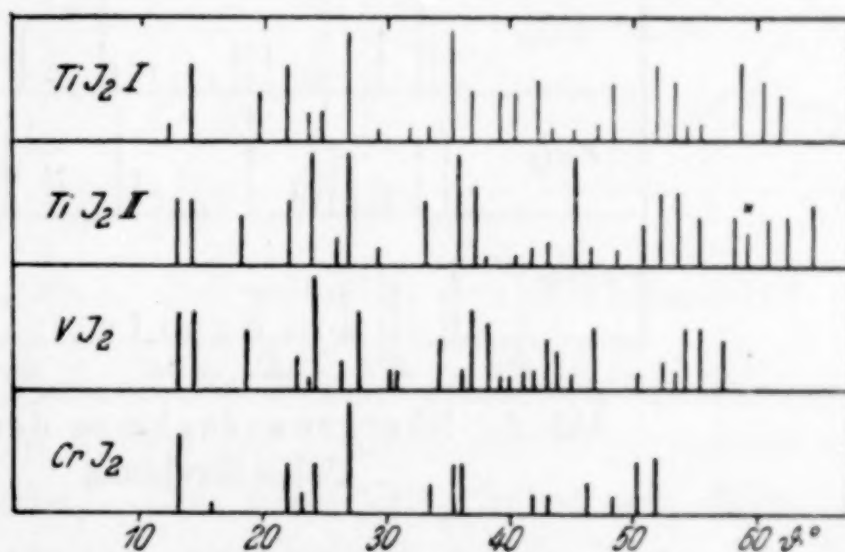


Abb. 1. Röntgenaufnahme der Jodide
CuK α -Strahlung

nicht zu verkennen, wenn auch deutliche Unterschiede vorhanden sind. Wir haben in Anbetracht der geringen Güte unserer CrJ₂-Diagramme eine Auswertung auf später verschoben, halten es jedoch nicht für unwahrscheinlich, daß das CrJ₂-Gitter eine gewisse Verwandtschaft mit dem CdJ₂-Typ besitzt.

¹⁾ Hier wie im folgenden sind die Angaben über die Molvolumina dem Buch von W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, entnommen.

Viel weniger übersichtlich als bei den Jodiden liegen die Verhältnisse bei den Bromiden (Abb. 2). Die Zeichnung zeigt zunächst, daß das CrBr_2 -Diagramm von dem des VBr_2 ganz offensichtlich verschieden ist. CrBr_2 kristallisiert demnach nicht im CdJ_2 -Typ.

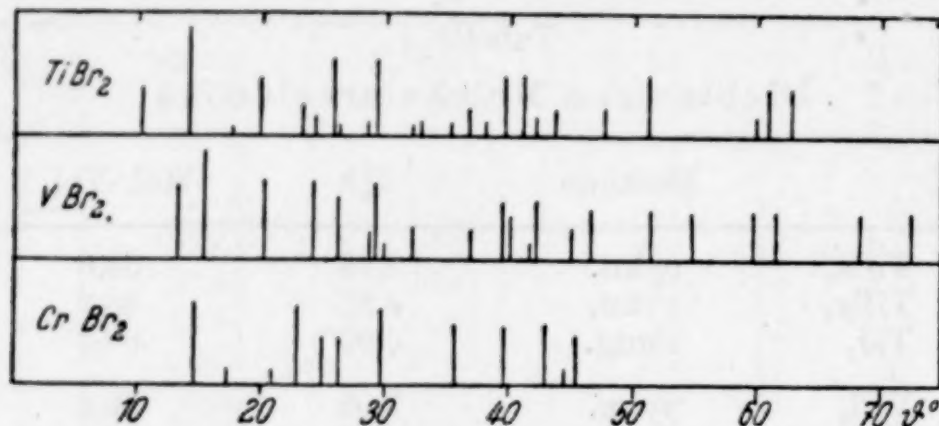


Abb. 2. Röntgenaufnahme der Bromide. $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

Zwischen den Diagrammen von TiBr_2 und VBr_2 sind zwar einzelne Ähnlichkeiten nicht zu verkennen, es bestehen jedoch auch Verschiedenheiten. Ein reiner CdJ_2 -Typ liegt beim TiBr_2 sicher nicht vor; denn die Verbindung ließ sich hexagonal mit

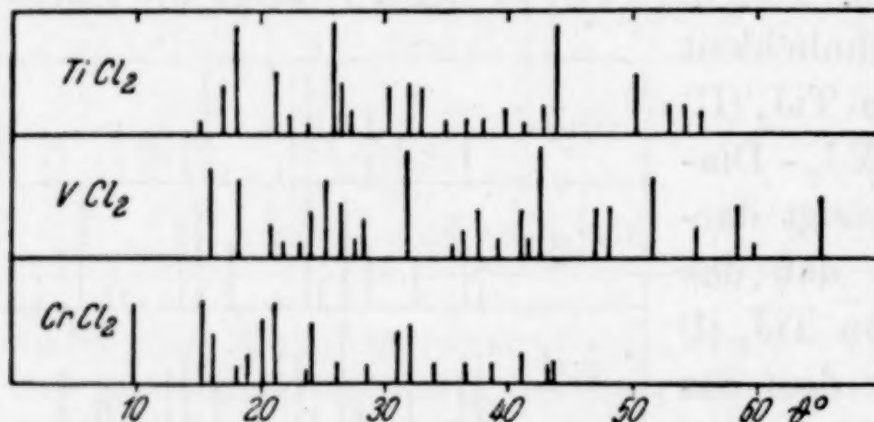


Abb. 3. Röntgenaufnahmen der Chloride
 $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

den Gitterkonstanten, wie sie für den CdJ_2 -Typ auf Grund des Molvolumens von TiBr_2 zu erwarten sind, nicht indizieren. Die Frage, ob MgCl_2 -Typ vorliegt oder ein Zwischentyp zwischen CdJ_2 und MgCl_2 , wie beim CdBr_2 , müssen wir vorläufig offen lassen. Die nähere Untersuchung dieses Gitters haben wir für später zurückgestellt.

Ebenso müssen wir die Frage nach den Strukturen der Dichloride von V, Ti und Cr vorläufig offen lassen. Wie die Abb. 3 zeigt, sind hier ohne weiteres erkennbare Ähnlichkeiten zwischen den Diagrammen der drei Verbindungen nicht vorhanden.

VI. Der Verlauf der Molvolumina

Von W. BILTZ und W. KLEMM¹⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß das Mn^{2+} in der Reihe Ca^{2+} bis Zn^{2+} eine Sonderstellung einnimmt, da hier gerade eine halbabgeschlossene Konfiguration vorliegt, indem von den insgesamt möglichen zehn $3d$ -Elektronen gerade die Hälfte vorhanden ist. Diese Sonderstellung drückt sich in verschiedenen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen aus, so z. B. auch in der Raumbeanspruchung. Die seiner Zeit für die Molvolumina der Halogenide gegebenen Kurven waren recht unvollständig, da die Daten über die Titan- und Vanadin-(II)-halogenide noch nicht bekannt

waren. Wir sind jetzt in der Lage, in Abb. 4 wesentlich vervollständigte Kurven zu geben. Diese Kurven zeigen bei den Jodiden die Sonderstellung der halbabgeschlossenen Konfiguration noch wesentlich eindrucksvoller, als das bisher der Fall war. Weniger deutlich liegen die Verhältnisse bei

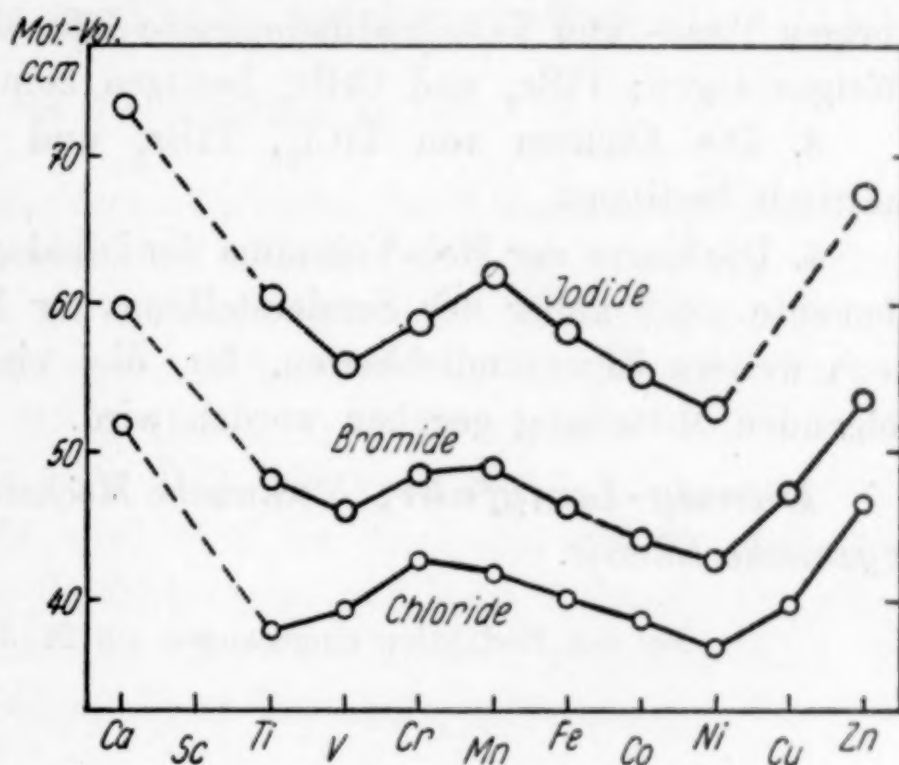


Abb. 4. Molvolumina der Dihalogenide

den Bromiden und den Chloriden. Bei den Bromiden ist das Maximum bereits wesentlich verflacht, indem das Volumen von $CrBr_2$ fast ebenso groß ist wie das von $MnBr_2$. Erst beim VBr_2 findet sich dann ein deutlicher Abfall. Noch weniger übersichtlich ist die Kurve bei den Chloriden, hier ist von einer Sonderstellung des $MnCl_2$ überhaupt keine Rede mehr. Das Maximum liegt vielmehr beim $CrCl_2$. Es zeigt sich demnach, daß es für eine Übersicht über diese Verhältnisse nicht genügt, nur die atomtheoretisch gut begründete Sonderstellung des Mn^{2+} zu berücksichtigen, sondern daß es vielmehr notwendig ist, den Ursachen für die Durchbiegung der Kurven nach unten im einzelnen nachzugehen. Das kann jedoch nur auf Grund

¹⁾ W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **39** (1933), 597; W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 139 ff.

weiterer physikalischer Bestimmungen geschehen. Sehr wichtige Hinweise ergeben sich aus dem magnetischen Verhalten, über das in der folgenden Mitteilung berichtet wird. Die Erklärung der Abb. 4 im einzelnen sei daher verschoben, bis diese magnetischen Messungen besprochen sind.

Zusammenfassung

1. Es wird die Darstellung der Titan- und Vanadindihalogenide beschrieben.

2. TiJ_2 , VJ_2 und VBr_2 besitzen CdJ_2 -Struktur; TiJ_2 kommt auch noch in einer anderen Form vor. Über die Strukturen der übrigen Titan- und Vanadindihalogenide läßt sich noch nichts Endgültiges sagen; TiBr_2 und CrBr_2 besitzen keine CdJ_2 -Struktur.

3. Die Dichten von TiCl_2 , TiBr_2 und VCl_2 werden pyknometrisch bestimmt.

4. Die Kurve der Mol.-Volumina der Dihalogenide der Übergangselemente zeigt außer der Sonderstellung der Mangan(II)-halogenide noch weitere Eigentümlichkeiten, für die eine Erklärung in der folgenden Mitteilung gegeben werden wird.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1942.

Magnetochemische Untersuchungen. XLI¹⁾

**Über das magnetische Verhalten der Dihalogenide
des Titans und Vanadins**

Von WILHELM KLEMM und LUDWIG GRIMM

Mit 2 Abbildungen im Text

Während das magnetische Verhalten der Halogenide der Elemente Mangan bis Kupfer bereits des öfteren der Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, ist von den Chrom(II)-halogeniden nur CrCl_2 ²⁾ und von den Vanadinhalogeniden das VCl_2 und VBr_2 ³⁾ magnetisch gemessen. Wir haben diese Daten dadurch ergänzt, daß wir das magnetische Verhalten von VJ_2 wie von TiCl_2 , TiBr_2 und TiJ_2 untersucht haben. Es wird sich im folgenden zeigen, daß man durch die Erweiterung der Messungen auf diese Verbindungen einen wesentlich vertieften Einblick über die Faktoren gewinnen kann, die das magnetische Verhalten dieser Elemente bestimmen.

I. Die magnetischen Messungen

Über die Durchführung der Messungen ist im einzelnen nichts Besonderes mitzuteilen. Die im folgenden angegebenen Messungen an TiCl_2 und TiBr_2 stützen sich auf je zwei Meßreihen mit verschiedenen Präparaten, von denen allerdings je einer nur ein orientierender Wert zukommt, da wir dabei eine Störung in der Justierung der Apparatur hatten. Innerhalb der dadurch bestimmten Unsicherheit herrscht jedoch Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen. Beim TiJ_2 bezieht sich die erste Messung auf ein Präparat der Röntgenstruktur I (vgl. vorstehende Abh., S. 201 u. 205). Sie hat ebenfalls nur orientierenden Charakter. Die zweite Messung dagegen ist an einem Präparat mit CdJ_2 -Struktur durchgeführt und verlief

¹⁾ XL vgl. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 249.

²⁾ E. LIPS, Helv. physica Acta 7 (1934), 537.

³⁾ W. KLEMM u. E. HOSCHEK, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936), 359.

meßtechnisch einwandfrei. Beim VJ_2 wurden außer einer orientierenden Messung zwei einwandfreie Messungen an zwei verschiedenen Präparaten durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1
Magnetische Messungen

	$\chi_g \cdot 10^6$			$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ kor. f. Diam.		
	- 183°	- 78°	+ 15°	- 183°	- 78°	+ 15°
$TiCl_3$	6,6 ₅	4,9 ₀	4,3 ₀	850	645	570
$TiBr_3$	3,6 ₅	3,4 ₀	3,1 ₀	840	785	720
TiJ_2 I	0,5	0,8	0,9	250	350	380
TiJ_2 II *)	0,82	5,6 ₀	5,5 ₅	360	1800	1790
VJ_2	30,5	18,4	14,2	9400	5720	4440

*) CdJ_2 -Struktur.

II. Besprechung der Ergebnisse

Tabelle 1 zeigt zunächst, daß sich beim TiJ_2 erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Strukturen (vgl. dazu S. 201 u. 205) finden, namentlich bei höheren Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen sind die Unterschiede verhältnismäßig gering. Wir beabsichtigen, das Verhalten des TiJ_2 später noch einmal eingehender zu untersuchen. Für das Folgende werden wir insbesondere die an der CdJ_2 -Struktur des TiJ_2 erhaltenen Ergebnisse berücksichtigen.

Um die erhaltenen Suszeptibilitäten der Titan-, Vanadin-, Chrom- und Mangan-Dihalogenide mit den von der Theorie unter der Annahme von Me^{2+} -Ionen geforderten zu vergleichen, kann man in verschiedener Weise vorgehen. Wir werden für das Folgende zwei Darstellungsweisen benutzen:

a) Wir geben an, welchen Prozentsatz der gefundene Magnetismus von dem von der Theorie verlangten ausmacht. Wir erhalten so den Anteil an Ionen, die magnetisch tatsächlich in Erscheinung treten, während der Rest keinen Beitrag zum Magnetismus liefert.

b) Wir berechnen uns die Θ -Werte, die wir in die Gleichung $\mu_{eff.} = 2,83 \cdot \sqrt{\chi_{Mol} \cdot (T - \Theta)}$ einsetzen müssen, damit wir die von der Theorie für freie Ionen geforderten Werte erhalten. Ist dann Θ bei verschiedener Temperatur konstant, so bedeutet das gleichzeitig, daß das Weiss'sche Gesetz erfüllt ist.

Übersieht man die so in der Tabelle 2 erhaltenen Werte, so erkennt man, daß zwischen den einzelnen Verbindungen wesentliche

Tabelle 2
Abweichung vom Ionencharakter

	% an freien Ionen bei			Θ -Wert bei		
	- 183°	- 78°	+ 15°	- 183°	- 78°	+ 15°
TiCl ₂	8	13	17	- 1090°	- 1355°	- 1470°
TiBr ₂	8	15	21	- 1100°	- 1085°	- 1100°
TiJ ₂ (II)	7	35	52	- 2700°	- 360°	- 274°
VCl ₂	15	28	38	- 538°	- 495°	- 472°
VBr ₂	22	40	51	- 325°	- 295°	- 275°
VJ ₂	45	59	69	- 110°	- 134°	- 154°
CrCl ₂	40	60	70	- 137°	- 127°	- 128°
CrBr ₂	—	—	—		~ - 116°*)	
CrJ ₂	—	—	—		~ - 77°*)	

*) Vorläufige Messungen von H. BOMMER.

Unterschiede bestehen. Berücksichtigt man beim TiJ₂ nur die bei Zimmertemperatur und bei - 78° erhaltenen Werte, so ergibt sich ein Bild von großer Regelmäßigkeit.

1. Der Gehalt an freien Ionen nimmt durchweg von den Manganverbindungen, wo er ~ 100%ig ist, über die Chrom- zu den Vanadin- und Titan-Verbindungen ab.

2. Bei ein und demselben Element nimmt er von den Jodiden zu den Bromiden und Chloriden ab.

Das gleiche kann man auch aus den Θ -Werten ablesen; es ist Geschmacksache, welcher der beiden Darstellungsarten man den Vorrang gibt.

Versucht man sich über den Grund für diese Abweichungen ein Bild zu machen, so wird man zweckmäßig von der von H. HARALDSEN und W. KLEMM¹⁾ entwickelten Vorstellung ausgehen, daß es sich um Atombindungen zwischen den Metallionen handelt. Liegen wie hier negative Θ -Werte vor, so besitzen die Atombindungen antiparallelen Spin. Handelt es sich dagegen, wie bei der Mehrzahl der Co- und Ni-Halogenide; um positive Θ -Werte, so würden Atombindungen mit parallelem Spin eine wesentliche Rolle spielen. Auf Grund dieser Annahme, die sich immer mehr durchsetzt, wird mindestens der hier gefundene Gang Chlorid \rightarrow Jodid verständlich: Je größer die Abstände zwischen den Metallionen sind, desto schwächer werden die Atombindungen sein, und desto leichter werden sie infolge der Tempe-

¹⁾ H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 220 (1934), 183; vgl. dazu auch W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 303.

raturbewegung aufbrechen. Eine Erklärung für die Zunahme der Atombindungen von dem Mn^{2+} - zu den Ti^{2+} -Halogeniden läßt sich so ohne weiteres allerdings nicht geben. Wir werden aber im Absatz III zeigen können, daß es sich hierbei offensichtlich um den Ausdruck einer allgemeinen, auch im anderen Zusammenhang bekannten Erscheinung handelt.

Wie bereits betont, fügen sich die Werte für TiJ_2 (I) und für TiJ_2 (II) bei -183° der eben genannten Gesetzmäßigkeit nicht. Man braucht sich darüber wohl nicht zu wundern, da bei den Ti^{2+} -Verbindungen an sich die Wechselwirkungen schon recht beträchtlich sind. Es ist also durchaus denkbar, daß sich hier irgendwelche strukturellen Besonderheiten ausbilden, die die Ausbildung von solchen Atombindungen besonders begünstigen. Man muß sich vielleicht eher wundern, daß solche Effekte offensichtlich verhältnismäßig selten auftreten und daß man überhaupt ein so gleichmäßiges Bild erhält.

III. Zur Deutung der Kurve der Molekularvolumina der Dihalogenide der Übergangselemente

In der vorhergehenden Mitteilung war darauf hingewiesen worden, daß die Kurve der Molvolumina der Dihalogenide der Übergangselemente vom Titan bis Mangan auf Grund der Sonderstellung des Mn^{2+} -Ions allein nicht gedeutet werden kann. Auf Grund des magnetischen Verhaltens der Dihalogenide können wir jetzt diese Erklärung für die Abb. 4 der vorhergehenden Arbeit auf S. 207 geben. Wir gehen dazu von zwei Grundannahmen aus:

1. Atombindungen zwischen den Metallionen bewirken eine starke Verminderung des Atomvolumens.
2. Der Einfluß der Atombindungen wirkt sich bei den Jodiden (große, weiche Anionen) wesentlich stärker aus als bei den Chloriden (kleinere, härtere Anionen).
3. Die Größe der Kationen fällt vom Ca^{2+} zum Mn^{2+} .

Dementsprechend ergibt sich für die Chloride: TiCl_2 hat ein besonders kleines Molvolumen, weil hier die Atombindungen besonders stark sind. Beim VCl_2 sind die Atombindungen bereits schwächer, beim CrCl_2 werden sie schon recht schwach. Dementsprechend steigen die Molvolumina von TiCl_2 zum CrCl_2 stark an, obwohl die Ionenradien vom Ti^{2+} zum Cr^{2+} abfallen dürften. Wenn dann die Volumina von CrCl_2 und MnCl_2 praktisch gleich sind, so bedeutet dies, daß die beim CrCl_2 schwachen und beim MnCl_2 zu vernachlässigenden Atombindungen keine wesentliche Rolle mehr spielen.

MnCl_2 ist sogar etwas engräumiger als CrCl_2 . Nun ist es durchaus möglich, daß das Mn^{2+} -Ion mit seiner halb abgeschlossenen Konfiguration erheblich kleiner ist als Cr^{3+} ; es können aber auch Unterschiede der Gitterstruktur eine Rolle spielen. Dies wäre noch genauer zu untersuchen.

Bei den Bromiden liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, nur sind sie weniger ausgeprägt, weil ja hier die Atombindungen, wie das magnetische Verhalten zeigt, durchweg schwächer sind. Wenn das Volumen von TiBr_2 etwas größer ist als das von VBr_2 , so macht sich damit schon der normale Abfall der Ionenradien bemerkbar.

Die Jodide schließlich zeigen zwar recht große Effekte, weil die Anionen sehr weich sind, aber sonst das regelmäßigste Verhalten: Das Absinken vom TiJ_2 zum VJ_2 wird durch die Abnahme des Kationenradius, der Anstieg $\text{VJ}_2 \rightarrow \text{CrJ}_2 \rightarrow \text{MnJ}_2$ durch die Abnahme der Stärke der Atombindungen bestimmt.

Es wäre sehr interessant, die Auswirkung der eben geschilderten Verhältnisse auf andere Eigenschaften der Halogenide zu studieren, z. B. auf die thermische Ausdehnung und die Kompressibilität. Solche Versuche sind von uns geplant. Ferner wird es wichtig sein, die Fluoride zu untersuchen, bei denen die Effekte besonders deutlich in Erscheinung treten sollten. Solche Versuche sind in Vorbereitung.

IV. Zur Deutung der Θ -Werte

Die von uns untersuchten Verbindungen, insbesondere TiCl_2 und TiBr_2 , zeigen Abweichungen vom normalen Ionenmagnetismus in einem Ausmaße, wie es bisher bei derartigen Salzen kaum bekannt war. Ferner haben wir S. 212 darauf hingewiesen, daß die Abweichungen abnehmen, wenn man vom Titan zum Mangan bzw. Chlorid zum Jodid übergeht. Auch wenn man verschiedene Wertigkeitsstufen ein und desselben Elementes betrachtet, so findet man große Unterschiede, so ist z. B. der Θ -Wert von VCl_2 ungefähr -520° , der von VCl_3 ungefähr -30° , der von VCl_4 etwa 0° . Zum Teil wechselt sogar das Vorzeichen: Für CrCl_2 ist $\Theta = -28^\circ$, für CrCl_3 $+24^\circ$. Ganz allgemein gilt für die Chloride, daß sich für die dem Mangan vorhergehenden Elemente in der Regel (Ausnahme CrCl_3) negative Θ -Werte, für Eisen, Kobalt, Nickel positive, und für Kupfer wieder negative Θ -Werte finden.

Es fragt sich, ob man den Gang der Θ -Werte in irgendeinen sinnvollen Zusammenhang bringen kann. Nach den bisher unseren Ausführungen zugrunde gelegten Anschauungen sehen wir als charakteristisch für alle genannten Verbindungen das Auftreten von

Atombindungen an; haben diese antiparallelen Spin, so erhält man Antiferromagnetismus, sind sie parallel, so erhält man Ferromagnetika. Die Quantentheorie bringt das Auftreten von Ferro- und Antiferromagnetismus in Zusammenhang mit dem Atomabstand im Gitter und dem Radius der Elektronenschale, aus der die für den Ferromagnetismus verantwortlichen Elektronen stammen. Trägt man das Austauschintegral gegen den Quotienten: „Atomabstand/Radius der un abgeschlossenen Schale“ auf, so erhält man z. B. das in Abb. 1

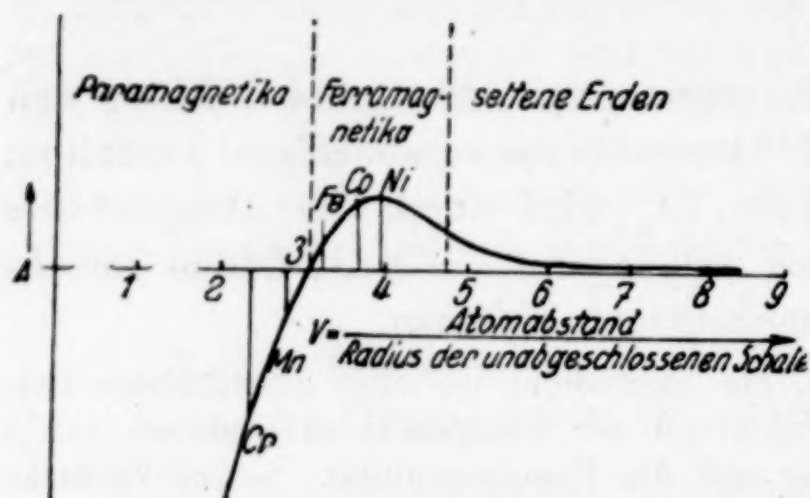


Abb. 1. Das Austauschintegral A in Abhängigkeit vom Verhältnis Atomabstand zu Schalenradius. (Schematische Darstellung)

Die Abbildg. ist entnommen aus: R. Becker-W. Döring, Ferromagnetismus, Springer, Berlin 1939, S. 99

dargelegte Ergebnis. Ist der Quotient klein, so ist das Austauschintegral negativ, die Atombindungen besitzen antiparallelen Spin. Sie sind um so fester, je kleiner der Quotient wird. Bei einem bestimmten Wert des Quotienten wird das Austauschintegral Null. Überschreitet man diesen Gegenwert, so wird es positiv, d. h. es bilden sich Atombin-

dungen mit parallelem Spin. Wenn der Quotient sehr groß wird, so nähert sich allmählich das Austauschintegral dem Wert Null.

Es lag nahe, zu untersuchen, wie weit diese bei den Metallen bewährte Auffassung auch das magnetische Verhalten der Halogenide wiedergibt. Es macht keine Schwierigkeit, z. B. nach den von I. C. SLATER¹⁾ gegebenen Ansatz, die Radien für die 3d-Elektronen der einzelnen Ionen auszurechnen. Schwieriger ist die Angabe des Atomabstandes, zumal man für eine Anzahl der in Frage kommenden Elemente die Gitterstrukturen noch nicht kennt. Außerdem ist es keineswegs sicher, ob nur die nächst benachbarten Ionen solche Atombindungen eingehen, oder ob solche nicht auch zwischen etwas weiter entfernten Ionen auftreten. Um einen ersten Überblick zu gewinnen, haben wir daher als Maß für den Abstand die dritte Wurzel aus dem Molekularvolumen gewählt, die für die einzelnen Verbindungen den Gang der Atomabstände einigermaßen wiedergeben dürfte.

¹⁾ I. C. SLATER, Phys. Rev. **36** (1930), 75.

In Abb. 2 sind daher, getrennt nach Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden, für die bisher untersuchten Verbindungen die Θ -Werte (als Maß für die Austauschenergie) gegenüber dem Quotienten: $\sqrt[3]{MV}/r_{\text{Sch}}$ aufgetragen. Es ist erstaunlich, daß sich bei dieser rohen Art der Darstellung zum mindesten bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden sehr glatte Kurven ergeben, die sowohl die Di- als auch die Trihalogenide umfassen ¹⁾. Sie zeigen eine nicht zu übersehende Ähnlichkeit mit der Abb. 1: Mit steigenden Werten für den Quotienten $\sqrt[3]{MV}/r_{\text{Sch}}$ nähern sich die Θ -Werte von sehr großen negativen Θ -Werten allmählich dem Wert Null, werden dann bei den Chloriden und Bromiden positiv und fallen allmählich wieder ab. Nach diesen Kurven scheint es uns im hohen Grade wahrscheinlich, daß unsere Annahme von Atombindungen zwischen den Kationen, d.h. von Antiferromagnetismus und Ferromagnetismus auch für die Halogenide zutreffend ist. Denn es sind offensichtlich hier die gleichen Faktoren wirksam, die wir von den Metallen kennen, bei denen die Annahme von solchen Austauschkräften als Ursache für den Antiferromagnetismus und Ferromagnetismus heute allgemein anerkannt ist.

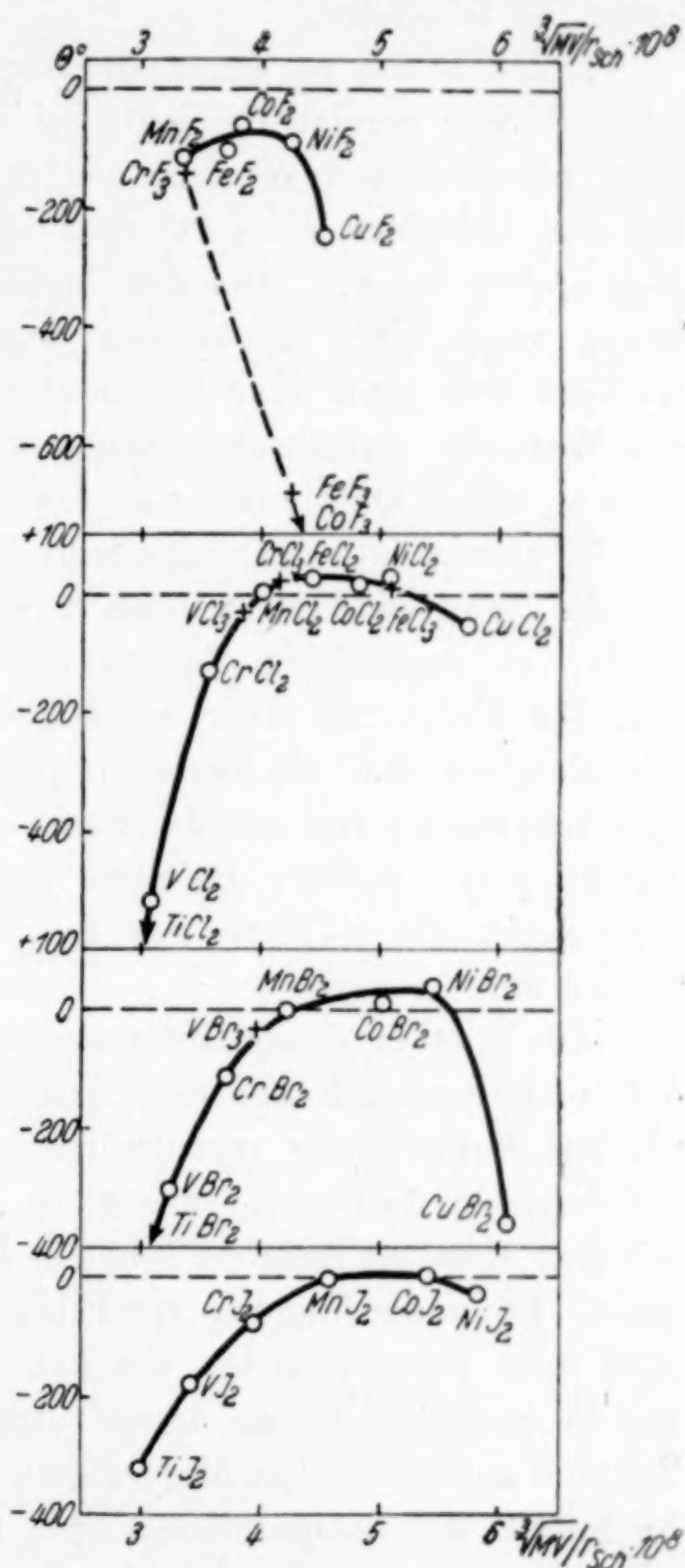


Abb. 2. Verlauf von Θ gegen $\sqrt[3]{MV}/r_{\text{Sch}} \cdot 10^8$

¹⁾ Bei den Fluoriden scheint sich für die Trifluoride eine andere Kurve zu ergeben als für die Difluoride.

Besteht somit zwischen den Ergebnissen der Abb. 1 und 2 eine gewisse, grundsätzliche Übereinstimmung, so sind andererseits auch gewisse charakteristische Unterschiede nicht zu verkennen. Diese liegen im folgenden:

1. Die Stelle, an denen die Kurven den Wert für das Austauschintegral Null erreichen, liegt bei den einzelnen Halogeniden bei ganz verschiedenen Werten, wie man deutlich aus Abb. 2 ersieht: Bei den Chloriden etwa bei dem Quotientenwert 4,0, bei den Bromiden etwa bei 4,4. Bei den Jodiden sind positive Θ -Werte überhaupt noch nicht beobachtet worden. Die Kurve erreicht den Θ -Wert Null etwa beim Quotienten 5. Vergleicht man damit etwa den Wert für metallisches Eisen, so würde man nach unserer Darstellung einen Quotienten von etwa 2,5 erhalten.

2. Der zweite grundsätzliche Unterschied liegt darin, daß die für die Halogenide gefundenen Θ -Werte bei hohen Quotientenwerten wieder zu negativen Zahlen übergehen. Ganz allgemein ist der Teil der Kurve, der über der Null-Linie liegt, viel flacher als bei den Metallen, d. h. die Ausbildung von Atombindungen mit parallelem Spin tritt bei den Halogeniden wenig in Erscheinung. Bei den Fluoriden werden sogar positive Θ -Werte an keiner einzigen Stelle erreicht. Hier gehen die Θ -Werte nur durch ein Maximum und fallen dann wieder ab.

Zur Deutung dieser Unterschiede ist zunächst darauf hinzuweisen, daß man natürlich bei den Halogeniden, bei denen ja neben den für den Magnetismus verantwortlichen Kationen noch die magnetisch indifferenten Anionen vorhanden sind, einen vollen Parallelismus mit den Metallen (positive Ionen + Elektronengas) gar nicht erwarten kann. Denn die Neigung zur Bildung von Atombindungen überhaupt wird auch sehr stark von der Art des Anions abhängen. W. KLEMM und W. SCHÜTH¹⁾ haben darauf hingewiesen, daß die Neigung, einen Zustand mit niedrigem Magnetismuswert zu bilden, d. h. also Atombindungen mit antiparallelem Spin zu bilden, offenbar um so größer ist, je stärker polarisierbar das Anion wird, und DRESSNANDT²⁾ hat für diesen Befund auch eine sehr einleuchtende Erklärung gegeben. Ferner ist sicher das Bild, daß entweder Antiferromagnetismus oder Ferromagnetismus vorhanden ist, zu roh. Man wird vielmehr ein Nebeneinander von beiden Arten von Atombindungen erwarten

¹⁾ W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. allg. Chem. 203 (1931), 104.

²⁾ H. DRESSNANDT, Z. Physik 115 (1940), 369.

können, wobei die beiden Arten von Bindungen verschieden lokalisiert sein können; z. B. die mit antiparallelem Spin innerhalb einer Kette (Fläche), die mit parallelem Spin zwischen den Ketten (Flächen). Positive Θ -Werte würden demnach nicht besagen, daß nur Bindungen mit parallelem Spin da sind, sondern daß die Wirkungen der Atombindungen mit parallelem Spin die der mit antiparallelem Spin überwiegt. Solche Vorstellungen sind schon öfter diskutiert worden, z. B. sieht B. H. SCHULTZ¹⁾ hierin die Ursache für den „Metamagnetismus“, d. h. eine Übergangsform zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus, die sich bei tiefen Temperaturen in einer eigenartigen Feldstärkenabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ausdrückt.

Man hätte demnach auch bei Verbindungen wie CoJ_2 , die das CURIESche Gesetz recht streng befolgen, mit einem Nebeneinander beider Sorten von Atombindungen zu rechnen, nur würden sie sich in ihrer Wirkung ungefähr aufheben. Wären nämlich überhaupt keine Atombindungen vorhanden, so wäre schwer zu verstehen, warum das Molekularvolumen von CoJ_2 so niedrig liegt. Das Absinken der Θ -Werte bei den Kupferverbindungen und beim Nickeljodid sowie bei den Trifluoriden von Eisen und Kobalt würde dann so zu erklären sein, daß wir hier in einem Gebiet sind, in dem die Bindungen mit parallelem Spin zurücktreten und nur die mit antiparallelem Spin übrigbleiben.

In diesem Zusammenhang muß es als Zufall erscheinen, daß die Werte für die Manganhalogenide MnCl_2 , MnBr_2 und MnF_2 so gut auf der allgemeinen Kurve der Θ -Werte der Abb. 2 liegen; denn bei ihnen dürften, wie das raumchemische Verhalten zeigt, nennenswerte Atombindungen überhaupt nicht vorhanden sein, weil die halbabgeschlossene Konfiguration nur geringe Neigung hierzu zeigt. Erst wenn die Mn-Mn-Abstände so klein werden wie bei MnF_2 , dann wird auch die halbabgeschlossene Konfiguration zur Ausbildung solcher Atombindungen gezwungen.

Das im vorstehenden entwickelte Bild über die Faktoren, die die Abweichungen des magnetischen Verhaltens der Halogenide der Übergangselemente vom salzartigen Charakter bedingen, ist sicher noch sehr roh und wird in vielem erweitert werden müssen. Die vorstehenden Betrachtungen werden aber vielleicht als Grundlage für die weitere Behandlung dieser Probleme von Nutzen sein.

¹⁾ Vgl. B. H. SCHULTZ, *Physica* 7 (1941), 413.

Zusammenfassung

1. Es werden die magnetischen Suszeptibilitäten von TiCl_2 , TiBr_2 , TiJ_2 und VJ_2 bei $+15^\circ$, -78° und -183° gemessen.
2. Die Werte zeigen Abweichungen vom reinen Ionenmagnetismus, die von den Mangan- zu den Titanverbindungen und von den Jodiden zu den Chloriden zunehmen. Diese Abweichungen werden auf Atombindungen zwischen den Metallionen zurückgeführt.
3. Auf Grund des magnetischen Verhaltens wird die Molvolumenkurve der Dihalogenide der Übergangselemente gedeutet.
4. Es wird versucht, die Faktoren zu erkennen, die den Gang der θ -Werte bei den Halogeniden der Übergangselemente bestimmen.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1942.

Magnetochemische Untersuchungen XLII¹⁾**Über den Magnetismus der Halogenwasserstoffe**

VON PAUL EHRLICH

Mit 2 Abbildungen im Text

Obwohl über den Diamagnetismus von Verbindungen mit edelgasähnlichen Ionen schon eine große Reihe von Messungen vorliegen, sind die wasserfreien Halogenwasserstoffe noch nicht untersucht worden. Diese Lücke soll die vorliegende Untersuchung ausfüllen. Es wurde gleichzeitig damit angestrebt, zwischen den verschiedenen Systemen, die für den Diamagnetismus edelgasähnlicher Ionen aufgestellt sind, eine Entscheidung zu bringen. Die Halogenwasserstoffe entstehen ja aus den edelgasähnlichen Halogen-Anionen dadurch, daß ein Proton eingelagert wird. Wie man aus der Refraktion²⁾, den Trägheitsmomenten³⁾, dem raumchemischen Verhalten⁴⁾ und ähnlichem weiß, bedingt diese Einlagerung eine Kontraktion der Elektronenhülle; sie sollte sich dementsprechend in einer Verkleinerung des Diamagnetismus auswirken. Zu erwarten ist, daß sich eine derartige Erniedrigung bei dem „harten“ F⁻-Ion am wenigsten und bei dem „weichen“ J⁻-Ion am stärksten auswirkt.

Erwünscht wäre es natürlich, Messungen an gasförmigen Verbindungen vorzunehmen. Messungen an Gasen sind jedoch verhältnismäßig schwierig, insbesondere wenn es sich wie hier um aggressive Stoffe handelt. Wir haben es daher vorgezogen, die Messungen an den Flüssigkeiten vorzunehmen. Dabei waren experimentell Vorichtsmaßregeln eigentlich nur beim Fluorwasserstoff erforderlich, da hier mit einer Reaktion mit der Gefäßwand zu rechnen ist, und ferner beim Chlorwasserstoff, da dessen Dampfdruck bei Zimmer-

¹⁾ XLI vgl. die vorhergehende Mitteilung.

²⁾ K. FAJANS u. G. JOOS, Z. Physik **23** (1924), 1.

³⁾ A. KRATZER, Z. Physik **3** (1920), 289.

⁴⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 194, 299.

temperatur schon recht groß ist. Wenn solche Messungen an Flüssigkeiten auch vielleicht zu Werten führen, bei denen durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, welcher Art sie auch sein mögen¹⁾, der Diamagnetismus gegenüber denen der gasförmigen Verbindungen etwas verändert sein mag, so ist andererseits nicht anzunehmen, daß diese Abweichungen sehr groß sind. Außerdem sollten sie sich beim Übergang vom Fluor zum Jod ziemlich kontinuierlich ändern.

Darstellung der Präparate

Fluorwasserstoff: Durch die Freundlichkeit der I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, stand dem Institut Bomben-fluorwasserstoff

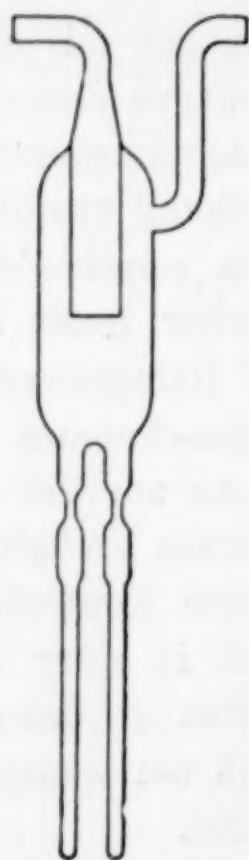


Abb. 1. Apparatur zum Einfüllen von HCl in die Meßröhrchen

zur Verfügung, der zur weiteren Reinigung in einer Quarzglasapparatur umdestilliert und schließlich in den Meßröhrchen kondensiert wurde. Um den an sich schon äußerst geringen Angriff des Fluorwasserstoffs auf das Quarzröhrchen²⁾ mit Sicherheit zu unterbinden, wurden die Röhrchen nach der Füllung bei -78° aufbewahrt und nur bei den erforderlichen Messungen auf Zimmertemperatur erwärmt.

Chlorwasserstoff: Wegen des hohen Dampfdruckes des flüssigen HCl bei Zimmertemperatur erforderte die Wahl der geeigneten Meßröhrchen einige Sorgfalt. Nach einigen Mißerfolgen hielten Meßröhrchen aus Jenaer-Glas mit einer lichten Weite von 2 mm und etwa 0,9 mm Wandstärke ein Erwärmen auf etwa 15° ³⁾ aus; sie konnten dann im Meßraum, der auf $< +10^{\circ}$ gehalten war, ungefährlich gehandhabt werden.

Das Gas selbst wurde aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellt und nach gründlichem Trocknen mit H_2SO_4 sowie nach Durchleiten durch zwei auf -78° gekühlten Spiralen in einer Vorlage durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert. Da der Chlorwasserstoff bei Normaldruck erst bei -85° siedet und andererseits bei -114° schon fest wird, bereitete die Füllung der Meßröhrchen anfangs Schwierigkeiten. Diese konnten jedoch durch eine Kondensation des Gases in der obenstehend abgebildeten Kühlfalle leicht behoben werden.

¹⁾ Vgl. z. B. für HF: G. BRIEGLER, Naturw. 29 (1941), 420; Z. physik. Chem. Abt. B 51 (1941) 9.

²⁾ Nach Beobachtungen von K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37 (1931), 684, die von L. LE BOUCHER, W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932), 61 bestätigt wurden, greift völlig trockener Fluorwasserstoff Quarzglas nicht merklich an.

³⁾ Der Dampfdruck von HCl beträgt bei 15° ~ 40 Atm.

Man kondensierte darin etwa das Zehnfache der benötigten Menge an Chlorwasserstoff mit flüssiger Luft. Wurde die Kühlung weggenommen, so verflüssigte sich der Chlorwasserstoff und verdampfte nur langsam. Durch allmähliches Heben des Kühlgefäßes konnten die Röhrchen dann leicht gefüllt werden; diese wurden daraufhin abgeschmolzen und der Druckprobe unterworfen.

Bromwasserstoff: Dieser wurde aus den Elementen dargestellt. Spuren noch vorhandenen Broms, die sich im Kontaktofen nicht umgesetzt hatten, wurden in drei U-Rohren mit angefeuchtetem roten Phosphor absorbiert. Anschließend wurde die Feuchtigkeit durch drei Kühlschlangen, die bei -78° gehalten waren, herausgefangen. Aus dem H_2 -HBr-Gemisch wurde der Bromwasserstoff mit flüssiger Luft kondensiert und dann im Vakuum in die auf -78° gekühlten Meßröhrchen destilliert, die abgeschmolzen wurden.

Jodwasserstoff: Der mit Joddampf beladene Wasserstoffstrom wurde über Platinasbest geleitet und der entstandene Jodwasserstoff bei -78° kondensiert. Dabei wurden Spuren von Joddampf durch drei davorgelegte Kühlschlangen herausgefangen, die bis nahe an den Siedepunkt von HJ (-30 bis 35°) gekühlt waren.

Magnetische Messungen

Die Halogenwasserstoffe wurden nach der Zylindermethode bei den Feldstärken von 2560, 3790 und 4985 Ørsted und bei den in der folgenden Tabelle angegebenen Temperaturen gemessen. Bei der Berechnung der Einwaage wurde der über der Flüssigkeit befindliche gasförmige Anteil im Meßröhrchen berücksichtigt. Große Sorgfalt mußte auf eine einwandfreie Messung der Höhe der Flüssigkeitsschicht gelegt werden, da z. B. bei Chlorwasserstoff der Unterschied der Längen bei 0° und -78° etwa 20% ausmacht. Die Längenmessung wurde so vorgenommen, daß ein Maßstab neben das Substanzröhrchen in ein durchsichtiges Kühlgefäß gehängt und die Längen dann abgelesen wurden, wenn die Versuchsprobe nach einer Viertelstunde genügend temperiert war.

Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Besprechung der Ergebnisse

1. Die Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus ist, wie zu erwarten, gering. Soweit man die Unterschiede überhaupt als reell ansehen kann, liegen sie in dem Sinne, daß der Diamagnetismus bei tiefen Temperaturen anwächst. Das könnte man sich als Auswirkung der zwischenmolekularen Kräfte durchaus vorstellen.

Tabelle 1. Suszeptibilitätswerte von Halogenwasserstoffen.

Verbin- dung	Temp.	Einwaage	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
HF	+14°	1,4353	-0,426	- 8,6 ± 0,1
		1,6708	-0,435	
		1,2595	-0,425	
	- 78°	1,4353	-0,448	- 8,8 ± 0,2
		1,6708	-0,436	
		1,2595	-0,432	
HCl	0°	0,2448	-0,626	- 22,1 ± 0,5 ¹⁾
		0,3461	-0,598	
		0,1565	-0,604	
		0,2619	-0,598	
	- 78°	0,2511	-0,662	- 23,6 ± 1,2 ¹⁾
		0,3495	-0,681	
HBr	0°	1,1979	-0,408	- 32,9 ± 0,3
		1,1049	-0,406	
	- 78°	1,2203	-0,424	- 33,9 ± 0,5
		1,1227	-0,415	
HJ	+16°	5,6635	-0,373	- 47,7 ²⁾
	± 0°	5,6695	-0,375	
	-40°	5,6803	-0,378	- 48,3 ²⁾
	- 78°	5,6860	-0,369	- 47,2 (fest)

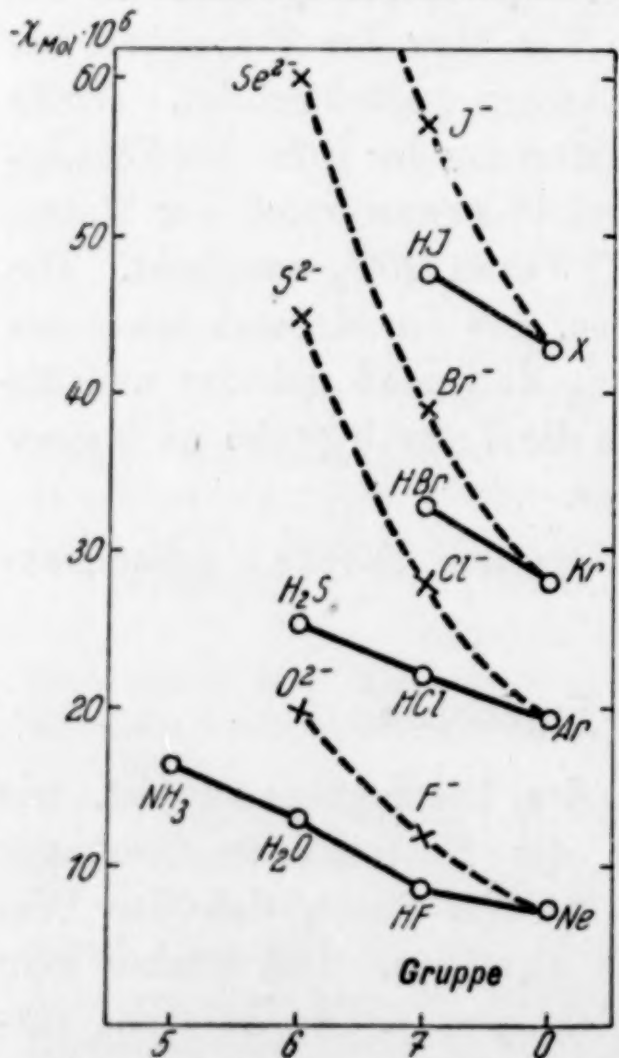


Abb.2. Mol-Suszeptibilitäten

2. In Abb.2 sind die gefundenen Werte mit den Literaturwerten von NH_3 ³⁾, H_2O , H_2S ⁴⁾ und den Edelgasen ⁵⁾ verglichen. Wie man sieht, erhält man überall Kurven des gleichen Typus. So liegt etwa in der Reihe Ne, HF, H_2O , NH_3 keine stetige Kurve

¹⁾ Die geringere Meßgenauigkeit bei dem Chlorwasserstoff ist dadurch zu erklären, daß die Einwaagen recht klein und andererseits die Röhrchenkorrekturen größer als gewöhnlich sind.

²⁾ Meßgenauigkeit etwa 1%.

³⁾ E. HUSTER u. E. VOGT, Z. techn. Physik 18 (1937), 578.

⁴⁾ A. CLOW u. J. M. C. THOMPSON, Trans. Faraday Soc. 33 (1937), 894.

⁵⁾ Vgl. die kritische Zusammenstellung von W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940), 377.

vor, sondern diese zeigt bei HF eine kleine Durchbiegung. Ähnlich, wenn auch nur schwach ausgeprägt, ist es in der Reihe Ar, HCl, H₂S.

Man sollte erwarten, daß die Differenzen der Diamagnetismuswerte Halogenwasserstoff–Edelgas von der Ne- zur X-Reihe einen regelmäßigen Gang zeigen. Das ist nach Tabelle 2 im großen ganzen auch der Fall; nur erscheint die Differenz HBr–Kr etwas groß, die Differenz HJ–X etwas zu klein. Man muß dabei aber berücksichtigen, daß es sich bei den Werten für Krypton und Xenon um die Mittelwerte von zwei Messungen handelt, die um 1,6 bzw. $2,5 \cdot 10^{-6}$ auseinander liegen.

Tabelle 2
Differenzen zwischen Edelgasen und zugehörigen
Halogenwasserstoffen
($-\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ -Werte)

				Δ
Ne	7,2	HF	8,6	1,4
Ar	19,4	HCl	22,1	2,7
Kr	28	HBr	32,9	4,9
X	43	HJ	47,7	4,7

3. Vergleicht man schließlich die Werte mit den für Halogenionen abgeschätzten, so ergeben sich die Werte der Tabelle 3.

Tabelle 3
Vergleich der Suszeptibilitäten der Halogenwasserstoffe
mit den Inkrementen der Halogenionen

Ion	Gasförmige Ionen		Ionen im Kristall (Alkalimetallhalogenide; KZ = 6)					
	Klemm ¹⁾	Δ	Kido ²⁾	Δ	Hoare u. Brindley ³⁾	Δ	Klemm ¹⁾	Δ
F ⁻	12	-3,4	12,2	-3,6	9,4	-0,8	11,0	-2,4
Cl ⁻	28	-5,9	22,1	± 0	24,2	-2,1	26,0	-3,9
Br ⁻	39	-6,1	34,7	-1,8	34,5	-1,6	36,4	-3,5
I ⁻	57	-9,3	53,2	-5,5	50,6	-2,9	52,4	-4,7

Das zweifelsohne befriedigendste Bild ergibt sich mit den Werten von KLEMM für gasförmige Ionen, indem die Differenzen, d. h. der durch den Einbau des Protons bewirkte Effekt, vom Fluor zum

¹⁾ W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 377.

²⁾ K. KIDO, Sci. Rep. Tôhoku Univ. (1) **21** (1932), 149, 288.

³⁾ F. E. HOARE u. G. W. BRINDLEY, Proc. Roy. Soc. London **A 159** (1937), 395.

Jod gleichmäßig ansteigt. Der Vergleich mit den Werten von BRINDLEY und HOARE und denen von KIDO befriedigt weniger. Nun ist allerdings zu bemerken, daß die zuerst genannten Werte von KLEMM sich auf freie Ionen, die Werte der anderen Autoren sich dagegen auf im Kristall gebundene Ionen beziehen. Es sind deshalb in der letzten Spalte auch die Werte von KLEMM für den Kristall herangezogen. Hier ist der Gang von Fluor zum Jod wesentlich geringer¹⁾. Das ist verständlich, da die Gitterkräfte in ähnlicher Weise verfestigend wirken wie der Einbau von Protonen. Immerhin ist auch hier der Gang noch regelmäßiger als bei den anderen Autoren, insbesondere bei KIDO.

Herrn Prof. Dr. W. KLEMM möchte ich auch an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ferner danke ich Frä. LADEMANN sowie den Herren LESZCZYNSKI, NEZEL, STOSIUS und WILM, die im Rahmen von Studienarbeiten die Messungen ausgeführt haben, für ihre Mitarbeit.

Zusammenfassung

Die Halogenwasserstoffe wurden magnetisch gemessen und auf Grund der gefundenen Suszeptibilitäten der Wert der verschiedenen Systeme diskutiert, die für den Diamagnetismus edelgasähnlicher Ionen aufgestellt sind.

¹⁾ Die kleine Unstimmigkeit beim Übergang vom Chlor zum Brom liegt innerhalb der Fehlergrenzen unserer Messung bzw. der Abschätzung der Ioneninkremente.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1942.

Zur analytischen Chemie des Rheniums

Von ADOLF VOIGT

Im Laufe einer technische Ziele verfolgenden Untersuchung interessierte die Frage nach einer Bestimmung des Rheniums, die für Serienanalysen geeignet ist. Die sonst jetzt allgemein verwendete Fällung als Nitronperrhenat nach W. GEILMANN und A. VOIGT¹⁾ ist für diesen Zweck wegen des hohen Preises des Nitrons ungeeignet. Als erfolgreich erwiesen sich Versuche, das Rhenium elektrolytisch als Metall abzuscheiden.

Die elektrolytische Bestimmung des Rheniums

Eine elektrolytische Abscheidung des Rheniums aus seinen Lösungen ist bereits mehrfach beschrieben worden. G. E. F. LUNDELL und H. B. KNOWLES²⁾ scheiden das Metall aus schwefelsaurer Lösung ab. Dabei erhalten sie einen Metallniederschlag, der etwa 2,5% Oxyd enthält, außerdem bleiben noch etwa 0,2% des Rheniums in der Lösung. Das Verfahren ist demnach zu einer direkten Bestimmung ungeeignet. Ferner haben sich die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall³⁾ ein Verfahren zur Abscheidung von metallischem Rhenium schützen lassen. Dieses Verfahren arbeitet ebenfalls in saurer Lösung. Da es zur Herstellung von Rhenium-Überzügen gedacht ist, ist es unwesentlich, daß die Abscheidung nicht quantitativ vor sich geht. Da beide Verfahren in saurer Lösung arbeiten, hat man dafür Sorge zu tragen, daß die Elektrolytflüssigkeit nicht zu heiß wird, da sonst mit den abziehenden Wasser- und Säuredämpfen auch Rhenium-Verluste auftreten. Man muß deshalb entweder die Elektrolytflüssigkeit kühlen oder mit so geringer Stromstärke arbeiten, daß keine nennenswerte Erwärmung auftritt.

¹⁾ W. GEILMANN u. A. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. 193 (1930), 312.

²⁾ G. E. F. LUNDELL u. H. B. KONWLES, J. Res. nat. Bur. Stand. 18 (1937), 635, 637.

³⁾ DRP 626322 (Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall, Zweigstelle der Kaliwerke Aschersleben, Erfinder C. G. FINK u. P. DEREN.

Es wurde nun festgestellt, daß die elektrolytische Abscheidung auch aus ammoniakalischer Lösung vorgenommen werden kann. Hierbei stört eine Temperaturerhöhung der Elektrolytflüssigkeit selbst bis auf 85° nicht. Man kann daher mit Stromstärken arbeiten, die eine Durchführung der Elektrolyse in wenigen Stunden ermöglichen.

Der Lösung setzt man zweckmäßig Ammonsalze zu, um den Widerstand der Flüssigkeit genügend herabzusetzen. Bei der Abscheidung verwendet man zweckmäßig eine Kathode, die verhindert, daß an der Stelle, an der sich Elektrolytflüssigkeit, Luft und Kathode berühren, eine Metallabscheidung stattfinden kann, weil sonst teilweise Oxydation eintritt. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß die Kathode in der Höhe des Spiegels der Elektrolytflüssigkeit mit einem festsitzenden Mantel umgeben ist, der den elektrischen Strom nicht leitet und der gegen die Elektrolytflüssigkeit beständig ist.

Durch Eintauchen in Salpetersäure läßt sich die Elektrode leicht wieder reinigen.

In Tabelle 1 sind einige elektrolytische Rhenium-Bestimmungen wiedergegeben.

Tabelle 1
Elektrolytische Rhenium-Bestimmung

Angew. mg Re	Gef. mg Re	Fehler in mg	Ges. Vol. cm ³	Zusätze	Zeit in Std.	Elektrolysen- bedingungen		
						V	A	°C
6,1	5,9	-0,2	200	50 cm ³ NH ₃ ¹⁾ 5 g NH ₄ NO ₃	3	7	6,5	80
12,3	12,4	+0,1	200	50 cm ³ NH ₃ 20 g (NH ₄) ₂ SO ₄	3	6,3	7	80
24,5	24,6	+0,1	200	50 cm ³ NH ₃ 10 g NH ₄ Cl	3	6	8,5	80
24,5	24,4	-0,1	200	50 cm ³ NH ₃ 25 g (NH ₄) ₂ SO ₄	3	5,5	9	85
49,0	49,0	±0	200	50 cm ³ NH ₃ 25 g (NH ₄) ₂ SO ₄	4	5	9	85

¹⁾ 25%.

Die Ergebnisse sind befriedigend; systematische Fehler treten nicht auf.

Die Trennung des Rheniums vom Molybdän

Die Methoden zur Trennung des Rheniums vom Molybdän sind in GMELIN's Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 69 u. 70¹⁾, S. 76 ff. zusammengestellt. Will man auch hier organische Reagenzien

¹⁾ Berlin 1941.

vermeiden, so erscheint die von J. H. MÜLLER und W. A. LA LANDE¹⁾ angegebene Methode empfehlenswert, bei der Rheniumsulfid durch Einleiten von H_2S in eine ammoniakalische Lösung gefällt wird, während das Thiomolybdat in Lösung bleibt. Die Methode ist aber in der von den amerikanischen Autoren gegebenen Form sehr zeitraubend, da sie 2—3 Tage dauert. Es gelang jedoch, Bedingungen zu finden, unter denen die Abscheidung in wesentlich kürzerer Zeit möglich ist.

Eine quantitative Trennung des Rheniums vom Molybdän wird erreicht, wenn man die Molybdän und Rhenium als Na_2MoO_4 und NaReO_4 enthaltende Lösung (etwa 150 cm³) auf einen Gehalt von etwa 7 g NaOH und 18 g NH_3 bringt und bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff einleitet. Dabei tritt unter Temperaturerhöhung, die bis zu 40—45° gehen kann, eine Farbänderung über gelbgrün, orange, hellviolett nach dunkelweinrot ein. Wenn die Temperatur wieder zurückgeht, kann man die Ausscheidung eines feinen schwarzen Niederschlages beobachten. Sobald die Temperatur wieder auf 20—25° gefallen ist und der Niederschlag deutlich sichtbar ist, kann man mit dem Einleiten des H_2S aufhören. Man erhitzt die Lösung dann kurz auf etwa 50°, wobei der Niederschlag teilweise wieder in Lösung geht. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheidet sich das Sulfid in gröberer Form ab.

Jetzt bringt man das Gefäß mit der Lösung und dem Niederschlag in eine Eis-Kochsalz-Mischung, so daß die Lösung während 3—4 Stunden eine Temperatur von -5° hat. Darauf filtriert man sofort durch einen Siebtiegel, dessen Boden mit Filterschleim bedeckt ist. Ein Nachwaschen des Niederschlages ist zu vermeiden, da das Sulfid leicht kolloid in Lösung geht. Fehler konnten durch ein Nichtnachwaschen des scharf abgesaugten Niederschlages nicht beobachtet werden.

Der Niederschlag enthält alles Rhenium, während das gesamte Molybdän im Filtrat vorliegt. Das Rhenium des Niederschlages kann dann wie üblich als Nitronperrhenat oder wie vorher beschrieben elektrolytisch bestimmt werden. Das Molybdän im Filtrat kann ebenfalls in bekannter Weise über das MoS_3 als MoO_3 oder als Oxychinolat zur Wägung gebracht werden.

Tabelle 2 enthält einige der durchgeführten Analysen.

Das Verfahren genügt somit den an eine analytische Trennung zu stellenden Forderungen. Gegenüber der Trennung mit Oxychinolin²⁾ weist es eine erhebliche Verbilligung auf, da es bei anschließender elektrolytischer Bestimmung des Rheniums ohne Zuhilfenahme organischer Reagenzien auskommt. Der Trennung mit HCl durch Destillation³⁾ ist es insofern überlegen, als durch einen Arbeitsgang die Trennung quantitativ ist, was mit der Destillation

¹⁾ J. H. MÜLLER u. W. A. LA LANDE, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933), 2378.

²⁾ W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. 199 (1931), 126, 531.

³⁾ W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. 199 (1931), 218, 219.

Tabelle 2
Quantitative Trennung des Rheniums vom Molybdän mit H_2S
in alkalischer Lösung

Angewandt		Gef. mg Re	Fehler in mg
mg Mo	mg Re		
24,87	49,06	49,03	-0,03
49,74	49,06	49,06	± 0
—	24,53	24,53	± 0
24,87	24,53	24,53	± 0
49,74	24,53	24,53	± 0
99,48	24,53	24,46	-0,07
49,74	8,62	8,72	+0,10
49,74	4,31	4,2 ¹⁾	-0,11

¹⁾ Elektrolytisch bestimmt.

nur durch Wiederholung erreicht werden kann. Gegenüber dem Verfahren von MÜLLER und LA LANDE zeichnet es sich durch die erheblich kürzere Zeit der Behandlung mit H_2S aus. Während die amerikanischen Autoren 48—72 Stunden H_2S einleiten müssen, genügt nach dem vorgeschilderten Verfahren ein Einleiten von im Durchschnitt einer Stunde.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Rheniums angegeben.

2. Für die Trennung des Rheniums vom Molybdän durch Fällung mit H_2S in ammoniakalischer Lösung wird eine Vorschrift gegeben, die gegenüber den Angaben von MÜLLER und LA LANDE eine wesentliche Zeitersparnis bedeutet.

Oberkassel/Bonn.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1942.